

В книге изложены результаты исследования возможности и целесообразности использования метода сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) в решении задачи регенерации ионообменного катализатора КУ-2ФПП, используемого в процессе получения изобутилена высокой чистоты. Дано подробное описание и схема экспериментальной установки для реализации сверхкритического флюидного экстракционного процесса. Приведены результаты исследования растворимости антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода. Описано фазовое равновесие бинарной системы «фенол-пропан/бутан», которое необходимо в рамках изучения вопроса применимости в тех или иных случаях такого понятия, как растворимость веществ в СКФ растворителей.

Книга представляет интерес для научных работников, осуществляющих исследования критических явлений и сверхкритических флюидных технологий, а также для аспирантов и студентов, интересующихся затронутыми в издании вопросами.

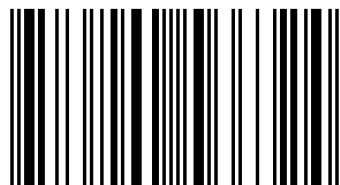


Марат Рифович Хазипов
Фарид Мухамедович Гумеров
Айрат Адиевич Сагдеев

Хазипов Марат Рифович – кандидат технических наук. Защитил кандидатскую диссертацию в ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет». Научные руководители - доктор технических наук, профессор Гумеров Фарид Мухамедович и кандидат технических наук, доцент Сагдеев Айрат Адиевич, ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Сверхкритические флюидные технологии

Сверхкритическая флюидная
экстракционная регенерация ионно-
обменного катализатора КУ-2ФПП



978-620-0-56632-4

LAP LAMBERT
Academic Publishing

**Марат Рифович Хазипов
Фарид Мухамедович Гумеров
Айрат Адиевич Сагдеев**

Сверхкритические флюидные технологии

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**Марат Рифович Хазипов
Фарид Мухамедович Гумеров
Айрат Адиевич Сагдеев**

Сверхкритические флюидные технологии

**Сверхкритическая флюидная экстракционная
регенерация ионно-обменного катализатора КУ-
2ФПП**

FOR AUTHOR USE ONLY

LAP LAMBERT Academic Publishing

Imprint

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: www.ingimage.com

Publisher:

LAP LAMBERT Academic Publishing

is a trademark of

International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Mauritius

Printed at: see last page

ISBN: 978-620-0-56632-4

Copyright © Марат Рифович Хазипов, Фарид Мухамедович Гумеров,
Айрат Адиевич Сагдеев

Copyright © 2020 International Book Market Service Ltd., member of
OmniScriptum Publishing Group

FOR AUTHOR USE ONLY

ХАЗИПОВ МАРАТ РИФОВИЧ
САГДЕЕВ АЙРАТ АДиеВИЧ
ГУМЕРОВ ФАРИД МУХАМЕДОВИЧ

**СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ
ЭКСТРАКЦИОННАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ
ИОННО-ОБМЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА КУ-2ФПП**

FOR AUTHOR USE ONLY

2020 год

Оглавление

Введение.....	4
1 Гетерогенные катализаторы и способы их регенерации	7
1.1 Ионный катализ и ионообменные смолы.....	7
1.2 Ионообменный катализ процесса извлечение изобутилена	12
1.3 Поиск энерго- и ресурсосберегающих методов регенерации катализаторов	15
2 Методы исследования и описания растворимости веществ в СКФ.....	19
2.1 Природа сверхкритического флюидного состояния.....	19
2.2 Экспериментальные методы исследования растворимости.....	22
2.3 Методы описания растворимости веществ в сверхкритических флюидных растворителях	27
2.3.1 Уравнения состояния веществ и их смесей	27
2.3.2 Законы смешения.....	30
3 Экспериментальная часть.....	34
3.1 Экспериментальное устройство для осуществления экстракционных процессов с использованием сверхкритического диоксида углерода	34
3.2 Экспериментальная установка для реализации экстракционного процесса с использованием СК-пропан/бутана	38
3.3 Установка для исследования каталитической активности катализатора КУ-2ФПП.....	39
3.4 Количественный и качественный анализ дезактивирующих катализатор КУ-2ФПП веществ.....	41
3.5 Экспериментальная установка для исследования фазового равновесия бинарных систем.....	42
3.6 Выявление неопределенности в измеряемых значениях растворимости антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода	44
4 Результаты исследования.....	51

4.1 Результаты проверочного измерения растворимости.....	51
4.2 Результаты исследования СКФЭ процесса регенерации катализатора КУ-2ФПП.....	52
4.3 Результаты исследования растворимости антрацена динамическим методом	62
Заключение.....	70
Список сокращений и условных обозначений.....	73
Список использованной литературы.....	74
Приложение А (справочное). Справки об использовании результатов исследовательской работы	83

FOR AUTHOR USE ONLY

Введение

Современные инновационные научно-технологические направления связаны с технологиями, в которых используются среды без раздела фаз при отсутствии капиллярного эффекта, что приводит к росту возможности проникать в структуры пористого характера. Это создает очевидные перспективы в решении, в том числе вопросов регенерации катализаторов гетерогенного характера. Инновационность вопроса определяется проблемой растворимости дезактивирующих соединений. Недостатки применяемых на сегодняшний день газовоздушного и паровоздушного способов регенерации катализаторов, прежде всего в части высоких температурных режимов, приводят с одной стороны к высоким ресурсо- и энергозатратам, с другой – к изменениям состава и структуры катализаторов. Также остатки продуктов выжига и частиц разрушенного катализатора негативно влияют на селективность процесса. Поиск новых способов очистки катализаторов вызван повышением технико-экономических и экологических требований, а также требований к качеству продуктов нефтехимии.

Начало исследований сверхкритического флюидного состояния вещества было положено такими учеными, как Ш. Каньяр де Ла-Тур, Т. Эндрюс, Д. И. Менделеев, Ван-дер-Ваальс, Л. Онзагер, Л. Д. Ландау, К. Г. Вильсон. Формированию теории и практики сверхкритического флюидного экстракционного процесса посвящены работы Т. П. Жузе, Г. Бруннера, Г. Шнайдера, Дж. Кинга, В. В. Лунина, А. Р. Водяник, Ф. М. Гумерова, А. Ю. Шадрина, Д. Ю. Зелепугина, А. Н. Сабирзянова, А.А. Сагдеева, В. Ф. Хайрутдинова, Т. Р. Билалова.

Начало промышленного проектирования процессов и аппаратов для СКФ-технологий относят ко второй половине XX века (например - экстракция кофеина в Германии в 1976 году). На сегодняшний день наиболее активными разработчиками СКФ-технологий являются США, Германия, Япония, Италия,

Китай. В России можно выделить следующие организации, занимающиеся исследованием СКФ процессов: Радиовый институт, г. Санкт-Петербург; ГОСНИИОХТ, г. Москва; Институт химического и нефтяного машиностроения; КНИТУ г. Казань и др.

Устойчивый рост спроса на каучуки специального назначения (бутилкаучук, галобутилкаучук) обуславливает наращивание крупнотоннажного производства – изобутилена высокой чистоты.

В ПАО «Нижекамскнефтехим» изобутилен полимеризационной чистоты получают в несколько стадий. Одним из продуктов пиролиза углеводородного сырья является изобутиленсодержащая фракция. После предварительного выделения из нее бутадиена-1,3 и концентрирования изобутилена, извлечение изобутилена из α -бутилен-изобутиленовой фракции (α -БИФ) проводится путем синтеза, выделения и последующего разложения триметилкарбинола (ТМК) на сульфокатионитном катализаторе КУ-2ФПП. Основная составляющая данного катализатора - сильнокислотный макропористый катионит К-2-8, являющийся сульфированным сополимером стирола с дивинилбензолом, формованный на полипропилене.

Для процесса гидратации α -БИФ характерна относительно низкая скорость реакции, наличие раздела фаз (из-за взаимной нерастворимости воды и углеводородов) и высокая энергоемкость процесса. Высокая степень извлечения (около 99%) изобутилена из α -БИФ и высокая чистота получаемого мономера (99,99 мас.%), обуславливают выбор описанного метода извлечения изобутилена.

Наличие в α -БИФ наряду с изобутиленом бутена-1, транс-, цис-бутенов-2 и бутадиена-1,3 приводит к протеканию побочных реакций. Использование большого избытка воды препятствует протеканию побочной реакции олигомеризации алкенов, в то же время избыток воды (10-20 мол.%) способен провоцировать реакции образования димеров и вторичных бутиловых и бутениловых спиртов. Таким образом, в результате протекания побочных

реакций на поверхности катализатора накапливаются олигомеры и димеры алкенов, соли металлов, приводящие к дезактивации катализатора [1].

В зависимости от причин снижения активности катализатора используются различные способы регенерации. Снижение водородного показателя раствора ниже пяти ($\text{pH} < 5$) свидетельствует о необходимости регенерация катализатора от различных солей и свободной щелочи. Для регенерации катализатора используется водный раствор натриевой щелочи, с последующей промывкой водой.

Что касается очистки катализаторов от димеров и полимеров, то эта задача является проблематичной, так как традиционные методы регенерации, заключающиеся в окислении или в выжиге дезактивирующих катализатор соединений, здесь не приемлемы из-за высоких температур (до 873 К).

Альтернативным подходом в решении указанной проблемы выступает использование сверхкритических флюидов (СКФ) в процессе регенерации катализаторов методом сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) как растворителей и экстрагентов, в частности, использование сверхкритического диоксида углерода ($\text{СК-}\text{CO}_2$). Диоксид углерода обладает целым комплексом преимуществ: с точки зрения экологической безопасности не представляет угрозы человеку и атмосфере, дешев и доступен.

Полученные данные исследования термодинамических свойств систем, участвующих в процессе сверхкритической флюидной экстракционной регенерации гетерогенных катализаторов, обогащают теорию и пополняют базу данных по свойствам, необходимую на этапах моделирования и масштабирования лабораторных результатов на коммерческий уровень.

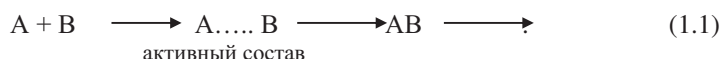
Результаты исследования термодинамических характеристик систем и технологических закономерностей процесса СКФЭ регенерации катализатора КУ-2ФПП включены в реестр АО «ТАНЕКО», ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг» и ОАО «ТАИФ-НК» на предмет изучения перспектив промышленного внедрения обсуждаемой технологии.

1 ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И СПОСОБЫ ИХ РЕГЕНЕРАЦИИ

1.1 Ионный катализ и ионообменные смолы

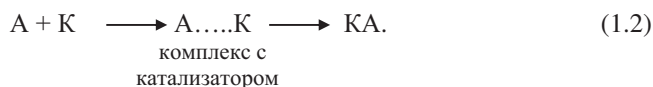
«Катализ—это возбуждение или изменение скорости химической реакции в результате воздействия веществ-катализаторов, участвующих в процессе и остающихся по окончании его химически неизменными. Катализатор – это вещество, ускоряющее скорость реакции за счет участия в промежуточном химическом взаимодействии с компонентами реакции, но восстанавливающее после каждого цикла промежуточного взаимодействия свой химический состав [2]». Катализаторы не связаны стехиометрическими соотношениями с реагирующими веществами. Увеличение скорости реакции связано либо с меньшей энергией активации нового пути реакции, либо с возможностью протекания её по цепному (радикальному) механизму [3].

Снижение энергии активации каталитической реакции влияет на скорость протекания процесса отдельных ее стадий. Рассмотрим это на примере, когда вещества «А и В», взаимодействуя друг с другом, могут образовать вещество «АВ» по схеме:

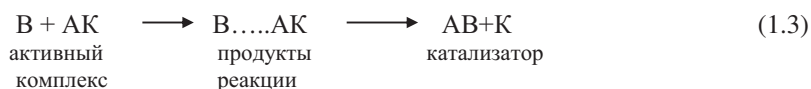


Из-за высокой энергии активации реакция протекает с практически нулевой скоростью.

Для ускорения процесса применяется катализатор, легко реагирующий с одним из веществ из-за их разности по составу и меньшей энергии активации этих веществ, образуя комплекс:



Образовавшийся комплекс с катализатором «АК» вступает в быструю реакцию с веществом «В», из-за небольшой энергии активации и другой природы веществ, образуя вещество «АВ»:



Суммируя два уравнения (1.1) и (1.2), получаем:



то есть в результате реакции катализатор остался без изменения.

Процесс катализа можно разделить на гомогенный и гетерогенный. Для гетерогенного катализа характерно применение твердого катализатора, а для гомогенного – катализаторы в виде жидкости и газов. По виду процесса гетерогенный катализ бывает:

- электронным, где участвует катализатор в виде проводника электрического тока;
- ионообменным, когда кислоты в твердом состоянии, либо основания используются в качестве проводника ионов.

Ионный обмен впервые в 1850 году обнаружили на почвах Томпсон и Уэем. Данный процесс широко встречается как в живой, так и не в живой природе. В наше время это явление вызывает растущий интерес и широко изучается в технических и научных работах. Теория электролитической диссоциации дала толчок для более углубленного понимания этого вопроса.

Агрохимия и почвоведение были до 1940-х годов основной сферой, где процесс ионного обмена был востребованным, наравне с областью сахароварения и водообработки. Дальнейшее применение ионного обмена основывалось на органических ионитах и неорганических алюмосиликатных ионитах, полученных путем синтеза.

Современное понимание ионного обмена связывают с диссоциацией электролитов, где возникает межфазный обмен ионами гетерогенной системы. Один из электролитов этой системы является твердым по структуре, называется ионитом, который формирует отдельную фазу гетерогенной системы, где как минимум одно из веществ этой фазы способно к ионной диссоциации. Ионитами могут являться как отдельно катионы или анионы, а также совместно катионы с анионами. Образование фиксированных ионов в ионите происходит за счет включенных в ионит катиогенных и аниогенных функциональных групп, кроме закрепленных (фиксированных) ионов содержатся равные по заряду и количеству ионов противоположного знака, которые способны переходить границу раздела в другие фазы в обмен на ионы из внешней среды. В условиях равновесия в фазе ионита не происходит диссоциации ионов.

Фаза ионита является в определенной степени закрытой системой, если рассматривать ее в разрезе законов термодинамики. Неполное равновесие ионита с внешней средой обусловлено создаваемым равновесием лишь за счет отдельных компонентов системы.

Ионы, которые имеют способность переходить границу фаз, можно выделить в три направления:

- первое направление – это катиониты, где в ионитах зафиксированы анионы (рисунок 1.1 а);
- второе направление – это аниониты, где в ионитах зафиксированы катионы (рисунок 1.1 б);
- третье направление – это амфолиты, где в ионитах зафиксированы и анионы и катионы, выступающие при определенных условиях либо как аниониты, либо как катиониты.

Для первого и второго направления широко применяются синтетические органические смолы, в которые включены кислотные или щелочные функциональные группы. Органические смолы представлены в виде высокомолекулярных электролитов. Форма ионитов зависит от способа получения смол. Если смола получена полимеризацией, то форма ионита

близка к идеальной сфере. Если смола получена поликонденсацией, то форма ионита в виде гранулы. Размеры гранул варьируются в диапазоне от нескольких десятков микрон до одного-двух миллиметров.

Несмотря на достаточную прочность смолы, необходимо предохранять зерна смолы от резкого изменения концентрации внешнего раствора, что может приводить к частичному или полному разрушению катализатора.

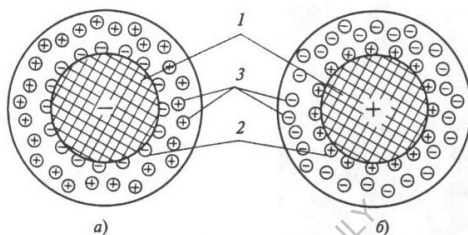


Рисунок 1.1 – Строение ионитов: а – катионит; б – анионит; 1 – матрица; 2 – потенциалы, образующие фиксированные ионы; 3 – ионы диффузного слоя

Удельное количество противоионов является основной количественной характеристикой смол, называемое емкостью обмена. В теории емкость обмена должна равняться количеству закрепленных ионов, ее оценка возможна по содержанию их в ионите. Так, для катионов емкость обмена оценивается по количеству катионов. Для ионитов оценка производится по количеству анионов. Для амфотерных же ионитов емкость обмена может быть оценена как по количеству анионов, так и по количеству катионов в зависимости от условий среды. В практике емкость обмена определяется эмпирически.

По размеру пор смолы делятся на гетеро-, макро- и изопористые (рисунок 1.2). Гетеропористые ионообменные смолы характеризуются сравнительно небольшим размером пор. В их качестве применяют, как правило, дивинилбензол со структурой в виде геля. Макропористые ионообменные смолы имеют поры, превышающие размер молекулы со структурой губчатого

характера. Изопористые ионообменные смолы однородны, в связи с чем их проводимость выше, чем у гетеро- и макропористых смол.

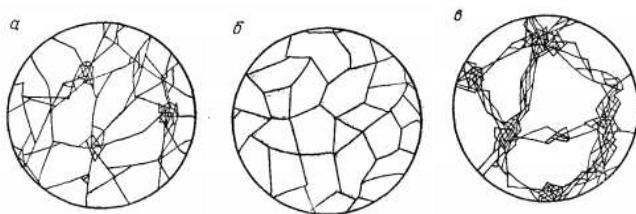


Рисунок 1.2 – Структура сеток у различных видов полимерных ионитов: а – гетеропористые; б – изопористые; в – макропористые

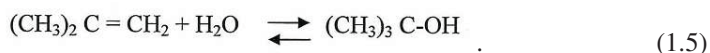
Сополимеры стирола и дивинилбензола являются основой для широкого распространения в качестве основы смолы. В зависимости от применяемого инертного растворителя и его насыщенности при сшивке стирола с дивинилбензолом меняется пористость структуры. Стоит отметить, что сульфокислотные полиэлектролитные смолы были первыми качественными и дешевыми катализаторами, физико-химические показатели которых можно менять при синтезе. Они наиболее изучены теорией и на них проведены многие практические работы. В теории были выявлены такие закономерности, как емкость обмена, набухание полимера, степень сшивки и т.п. [4].

Широкое применение в химической промышленности получили катализаторы, в которых синтетическая органическая смола формована на полипропилене. Одним из таких примеров является сульфокатионитный катализатор марки КУ-2ФПП. Значение сшивки катионита с кислотной функциональной группой равна восьми процентам. По сравнению с мелкозернистыми сульфакатионитами таких марок, как КУ-2-8, КУ-23 данный катализатор проявляет в десять раз меньшее сопротивление в качестве массообменной насадки, сочетает свойства катионита. Набухаемость и низкую термическую стабильность относят к его основным недостаткам, характерным для всех сульфакатионитов. Катализатор КУ-2ФПП активно применяется в процессе получения изобутилена в ПАО «Нижекамскнефтехим».

1.2 Ионообменный катализ процесса извлечение изобутилена

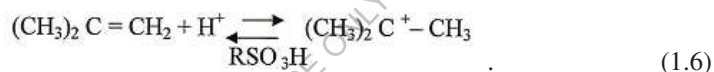
Извлечение изобутилена происходит в два этапа, при этом в процессе используется катализатор КУ-2ФПП [5].

Первым этапом производства является гидратация изобутилена:

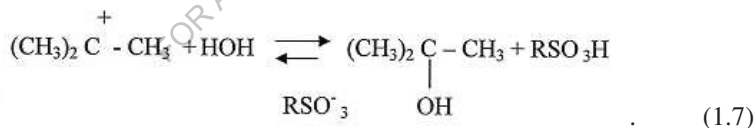


Данный процесс является жидкофазным гетерогенным, в котором взаимодействие изобутилена с водой происходит лишь в объеме водной фазы. Реакция сопровождается выделением теплоты.

В данной реакции изобутилен, присоединяя подвижный ион водорода из катализатора, образует карбониевый ион:



Далее, при взаимодействии с водой образуется третбутиловый спирт, протон водорода возвращается:



Механизм карбоний-ионного характера, в результате которого формируются эфиры, димеры и олигомеры изобутилена является результатом протекания реакций, параллельных основной (гидратация изобутилена). Уменьшение количества этих побочных продуктов достигается проведением гидратации в присутствии избытка воды, которая ингибирует олигомеризацию [6].

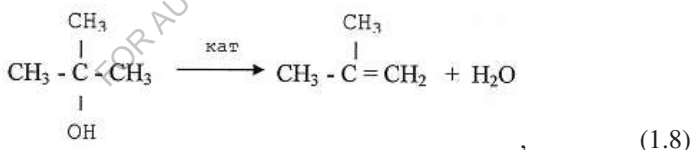
Длина углеродной цепи и структура олефина влияют на скорость реакции. При разветвленном строении олефинов скорость реакции гидратации протекает с наибольшей величиной.

Конверсия и селективность процесса гидратации зависят от: объемного соотношения воды к углеводородам; концентрации изобутилена в сырье (при концентрации менее 15 % конверсия резко снижается); температуры и давления.

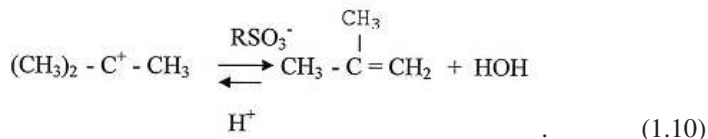
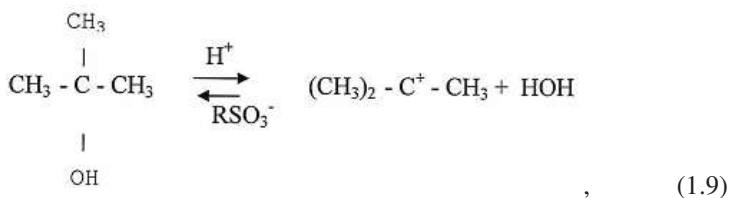
Побочная реакция образования димеров изобутилена зависит от количества воды, подаваемой на гидратацию – при недостатке воды образование димеров увеличивается. Также образование димеров зависит от температуры и активности катализатора. Побочные реакции образования вторичного бутилового спирта и бутенолов зависят от температуры, количества и активности катализатора.

2. Второй стадией производства является дегидратация триметилкарбинола в изобутилен:

На второй стадии процесса триметилкарбинол подвергается дегидратации с образованием изобутилена и воды. Дегидратация триметилкарбинола проводится в присутствии сульфокатионита по следующему уравнению:



или по стадиям:



Данный процесс является эндотермическим.

На второй стадии параллельные реакции приводят к образованию эфиров, дивинила, димеров изобутилена.

В процессе гидратации изобутилена важным показателем является показатель водорода рН, который должен находиться в интервале от пяти до семи единиц. Для поддержания этого показателя циркулирующий конденсат пропускают через анионитные фильтры, в которых на первой стадии происходит очистка конденсата от ионов SO_4 , а на второй стадии от ионов органических кислот. При падении параметра рН меньше 5 единиц, катализатор регенерируют 4% водным раствором едкого натра, с последующей промывкой водой. Промывка осуществляется с целью удаления остатков солей и щелочи, являющихся причиной отравления катализатора. Периодичность регенерации зависит от активности анионита, от чистоты поступающего сырья и конденсата.

1.3 Поиск энерго- и ресурсосберегающих методов регенерации катализаторов.

Традиционные методы регенерации катализаторов в каталитическом реакторе не позволяют целиком восстановить их рабочие характеристики. При достижении температуры, достаточной для возгорания кокса, на отдельных участках или даже пластах возникают локальные зоны местного перегрева, которые приводят к дезактивации катализатора (спеканию) и в дальнейшем к его разрушению. Это связано с наличием различных по характеру микроискажений кристаллической решетки, а также ее развитой поверхностью. Структура твердого тела начинает меняться вследствие подвижности его элементов при повышении температуры. При этом система стремится занять равновесное состояние. Выше сказанное является причиной деструкции

катализаторов в процессе регенерации. В результате этого происходит увеличение размера пор, уменьшение их удельных поверхностей и пористости.

Отложение в пространстве между катализаторами продуктов выжиг кокса и частиц разрушенного катализатора приводит к увеличению перепада давления в реакторе, что негативно влияет на селективность процесса. Необходимо отметить, что присутствие пара при высоких температурах регенерации приводит к необратимому снижению активности катализатора, а также при традиционных методах регенерации полное удаление серы невозможно, которое необходимо для определенных типов катализаторов. Все вышеуказанные недостатки можно дополнить большими затратами на энергоресурсы и длительным простоем установки, а также отсутствием гарантированного восстановления рабочих характеристик катализатора [7-9].

Из-за присутствия в катализаторе дорогостоящих элементов, снижение затрат на их приобретение путем увеличения срока службы за счет качественной регенерации является актуальным направлением энерго- и ресурсосбережения.

Ввиду отсутствия приемлемой технологии регенерации и переработки катализаторов на основе ионообменных смол, утилизация их на открытом полигоне представляет для окружающей среды экологическую опасность. Регенерация и повторное использование этих катализаторов позволили бы значительно уменьшить затраты на покупку катализаторов и одновременно решить часть вопросов экологического характера. В этой связи считаем, что более углубленное исследование существующих, поиск более прогрессивных методов регенерации катализаторов особенно актуально в наше время.

Рост конкурентоспособности современного промышленного предприятия связан с повышением рационального использования энергетических и топливных факторов производства. Расширение масштабов энергопотребления, инспирированное промышленным ростом, приводит к необходимости поиска новых путей создания энергосберегающих, малоотходных и безопасных технологий. По мнению авторов [10], одной из лидирующих технологий

является регенерация катализатора методом сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ), которая предусматривает применение в качестве растворителей и экстрагентов сверхкритические флюидные (СКФ) среды.

Изучению методов СКФЭ регенерации посвящено ряд работ специалистов данного направления. Так, например, спектр интересов Галимовой А.Т [11] связан с процессом регенерации катализатора «оксид алюминий активный» с использованием растворителя СК-СО₂, позволяющим экстрагировать дезактивирующие катализатор вещества и восстанавливать его активность. Активность оценивалась по конверсии метилфенилкарбинола (МФК) и селективности по стиролу (таблица 1.1). Активность регенерированных образцов методом СКФЭ стала выше, чем при использовании традиционных методов регенерации.

Таблица 1.1 Значения конверсий МФК и тяжелого остатка, селективности образования стирола

	Свежий катализатор	Катализатор, регенерированный паровоздушной смесью	Катализатор, регенерированный чистым сверхкритическим СО ₂
Конверсия МФК, %	99,80	99,69	99,77
Конверсия тяжелого остатка, %	75,01	69,85	70,44
Селективность образования стирола (на разложенный МФК), % мол.	100	86,99	93,97
Селективность образования стирола (на разложенный МФК и тяжелый остаток), % мол.	103,9	90,70	97,69

В работе Сагдеева К.А. [12] исследована возможность применимости метода СКФЭ для регенерации палладиевого катализатора марки LD-265, используемого в процессе гидрирования диеновых и алкенилароматических углеводородов. Процесс регенерации проводился на изотермах 343, 423 К и давлениях 10, 20, 30 МПа с использованием чистого СК- CO_2 (рисунок 1.3), и модифицированного этанолом и диметилсульфоксидом (ДМСО), содержание которых в СК- CO_2 составляло 6% (рисунок 1.4). Установлено, что регенерация катализатора при параметрах $T=423$ К и $P=20$ МПа с использованием СК- CO_2 , модифицированным ДМСО, позволила восстановить активность до приемлемых в промышленности значений.

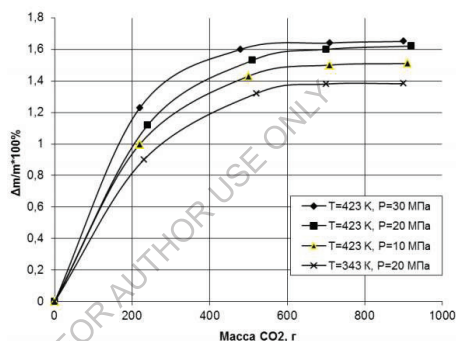


Рисунок 1.3 – Кинетика СКФЭ процесса регенерации катализатора LD-265 чистым СК- CO_2

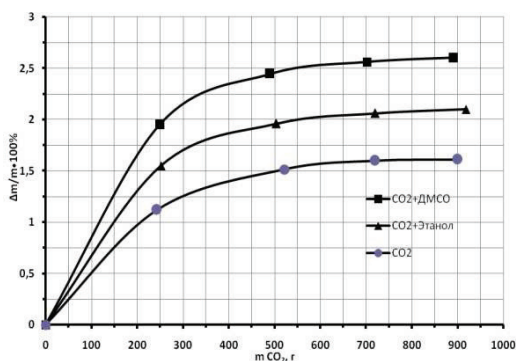


Рисунок 1.4 – Кинетика экстракционной регенерации палладиевого катализатора с использованием чистого и модифицированного СК-СО₂ при $T = 423$ К и $P = 20$ МПа

В работе [13] было проведено исследование по очистке палладиевого катализатора с процесса гидрирования канифоли методом СКФЭ и сделан вывод об эффективности данного метода.

В работах [14, 15] приведены результаты исследования регенерации цеолитсодержащего и биметаллического катализаторов, применяемых в процессах алкилирования изобутана бутан-бутеновой фракцией и риформинга н-гептана соответственно. Установлено влияние условий регенерации в среде СК-СО₂ на каталитическую активность исследуемого катализатора.

FOR AUTHOR USE ONLY

2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПИСАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В СКФ

2.1 Природа сверхкритического флюидного состояния

В 1822 году впервые обнаружил сверхкритическое состояние вещества Ш.Каньяр де Ла-Тур. В 1869 году, исследуя свойства двуокиси углерода (CO_2), легко сжижающегося при повышении давления в толстостенных стеклянных трубках, Т. Эндрюсом было выявлено, что исчезновение границы между паром и жидкостью происходит при значениях параметров пары «температура-давление» $T=304 \text{ К}$, $P=7,2 \text{ МПа}$ [16]. Визуально объем принимает вид коллоидного раствора, напоминающего молоко. Коллоидность исчезает при дальнейшем росте хотя бы одного из параметров, растет подвижность газа. Изменения не происходят при дальнейшем росте температуры. Критической являлась точка, где происходил такой переход. Если параметры превышали данную точку, такое состояние вещества называлось сверхкритическим (СК). Современная интерпретация данного состояния – «сверхкритический флюид» (СКФ). Для каждого вещества параметры критической точки индивидуальны [17,18]. На рисунке 2.1 отражена принципиальная диаграмма фазовых состояний чистого вещества.

Звездочкой обозначена критическая точка, имеющая характерные для данного вещества параметры $T_{\text{кр}}$ и $P_{\text{кр}}$, выше которой начинается сверхкритическая область. Снижение значения одного из параметров критической точки означает выход из сверхкритической области.

Открытие критической точки формирует понимание того, почему ранее не получалось сжать некоторые газы (кислород O_2 , азот N_2 , водород H_2) до состояния жидкости. Из-за этого их относили к категории «перманентных» (постоянных). Из диаграммы на рисунке 2.1 видно, что жидкая фаза для данных газов возможна лишь при их охлаждении ниже критической температуры.

Достижение состояния сверхкритики возможно для многих веществ. Однако необходимым условием достижения сверхкритики является отсутствие процесса разложения вещества при критической температуре.

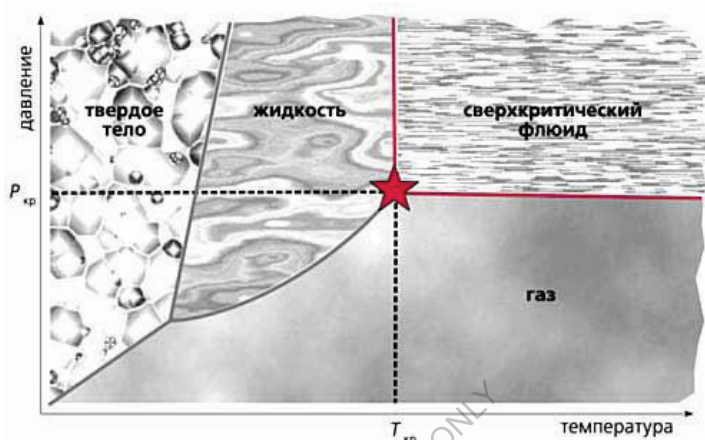


Рисунок 2.1 – Принципиальная диаграмма фазовых состояний

В таблице 2.1 приведены критические параметры некоторых растворителей. Критическая точка является таким же важным физическим параметром, как температура кипения или плавления. Сравнивая критические параметры растворителей, видно, что для некоторых веществ сверхкритическое состояние достигается при очень высоких значениях параметров «температура-давление».

Таблица 2.1. Критические параметры веществ

Критический параметр	Диоксид углерода	Вода	Гексан	Пропан	Этанол
Температура, К	304	647,2	507,7	369,8	516,0
Давление, МПа	7,29	21,83	2,99	4,20	6,30
Плотность, г/см ³	0,47	0,32	0,234	0,220	0,276

Практическое достижение данных параметров требует использования специального оборудования. В связи с этим исследуют растворители, которые позволяют достичь сверхкритического состояния в обычных лабораторных условиях. СКФ интересен тем, что сочетает в себе свойства газа и жидкости [19÷24]. Это позволяет увеличить растворяющую способность по сравнению с обычным растворителем. Так, СК-этанол хорошо растворяет отдельные неорганические соли, СК- CO_2 , СК- N_2O , СК- C_2H_4 хорошо растворяют отдельные органические вещества. Растворяющую способность СК- CO_2 можно варьировать в зависимости от параметра «давление».

Развитие сверхкритических технологий стало возможно лишь тогда, когда промышленность достигла уровня для создания установок получения СКФ. Произошло это в 1980 годах, в то же время СКФ начали широко использовать. Так как вещества в сверхкритическом состоянии не только хорошие растворители, но и имеющие высокий коэффициент диффузии легко проникают внутрь твердых веществ и материалов. В виду уникальных свойств СКФ СК-технологии нашли применение во многих отраслях, а именно в пищевой промышленности, фармацевтике, химической промышленности и т.д. Среди многообразия различных веществ, диоксид углерода оказался самым применяемым, так как в сверхкритическом состоянии хорошо растворяет многие органические соединения [25]. Обладая рядом преимуществ, СК- CO_2 занял одно из лидирующих положений. Из-за не высоких параметров критической точки его легко перевести в сверхкритическое состояние, он безопасен для человека и экологии, являясь элементом атмосферного воздуха, а также недорог и широко распространён. Если рассматривать со стороны химической технологии, то CO_2 является идеальным элементом любого процесса. В настоящее время активно развиваются два направления СК-технологий. Первое направление связано с использованием СКФ для экстракции из различных материалов, продуктов и отходов производства необходимых веществ. СКФ экстракция, по сравнению с обычными растворителями, исключает очистку экстрактов от растворителя, позволяет

выборочно экстрагировать различные вещества, что дает экономический эффект. Второе направление использования СК-технологий – это реализация процессов в химической технологии, полимерной химии т.д., которые зачастую невозможно сделать без применения СК-технологий. Эти направления активно исследуются как на практике, так и теоретически [26].

2.2 Экспериментальные методы исследования растворимости

Экспериментальные методы исследования растворимости можно объединить в два направления [27]. Первое – по методу исследования: динамический – осуществляется в проточной системе; рециркуляционный – осуществляется при многократном прокачивании порции растворителя через растворимое вещество или растворимого вещества через растворитель; статический – осуществляется в замкнутой ячейке постоянного или переменного объема. Они позволяют исследовать растворимость веществ в СК растворителе при заданных параметрах температуры и давления. Второе – по способу анализа насыщенного раствора: весовой, спектроскопический и хроматографический методы. Рассмотрим подробнее указанные методы исследования.

Большинство проводимых исследований по определению растворимости веществ проводятся главным образом динамическим методом [28÷31]. Отличием его от других методов является относительная простота сборки установки для исследования растворимости. Производится сборка установки в основном из компонентов стандартного оборудования, недостатки устраняются модернизацией отдельных узлов установки. На рисунке 2.2 показана принципиальная схема проточной установки для проведения динамического метода исследования растворимости.

Методика исследования растворимости заключается в следующем. Исследуемый образец помещается в экстрактор 6. Растворитель в виде газа

через фильтр 2 поступает в холодильник 3, где путем охлаждения переходит в жидкое состояние. Далее насосом высокого давления 4 растворитель поступает в подогреваемый ресивер 5, где формируется сверхкритический флюид с необходимыми параметрами температура-давление и сглаживается пульсация подачи растворителя. Затем сверхкритический флюид поступает в экстрактор, где происходит требуемое растворение вещества. Смесь «СКФ-растворенное вещество» поступает через регулятор расхода 8, где давление снижается до атмосферного, в сборник экстракта 9, газ удаляется через счетчик газа 10. Заданную температуру в экстракторе поддерживает электронагревательный элемент. Давление регулируется насосом высокого давления, расход газа – дроссельным вентилем и контролируется счетчиком газа. Подогреваемый экстрактор поддерживает требуемую температуру.

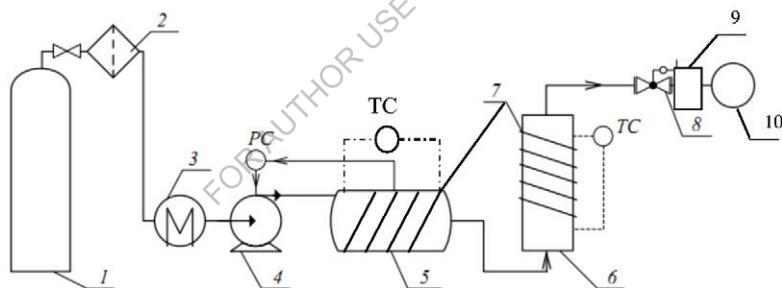


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема проточной установки: 1 – баллон с газом; 2 – фильтр; 3 – холодильник; 4 – насос высокого давления; 5 – ресивер; 6 – экстрактор; 7 – термоэлектронагреватель; 8 – регулятор расхода; 9 – сборник экстракта; 10 – счетчик газа

Считаем, что к неудобству данного метода можно отнести то, что для проведения эксперимента необходимы дополнительные данные по скорости подачи СКФ и объема заполнения экстрактора для достижения равновесного состояния, при котором растворимость не зависит от небольшого колебания расхода растворителя и заполнения ячейки в среде «растворитель-вещество».

Решается это проведением предварительного исследования растворимости вещества при разных параметрах расхода и заполнения. Репрезентативность выборки будет зависеть от параметров неопределенности результатов, которые не будут влиять на выше указанное равновесное состояние. Расход и заполнение ячейки должны корректироваться всякий раз для каждого соотношения пары «давление-температура». На рисунке 2.3 показана принципиальная схема установки, разработанная авторами [32], которая позволяет исследовать растворимость веществ динамическим методом как в чистом СК- CO_2 , так и с различными добавками к основному растворителю.

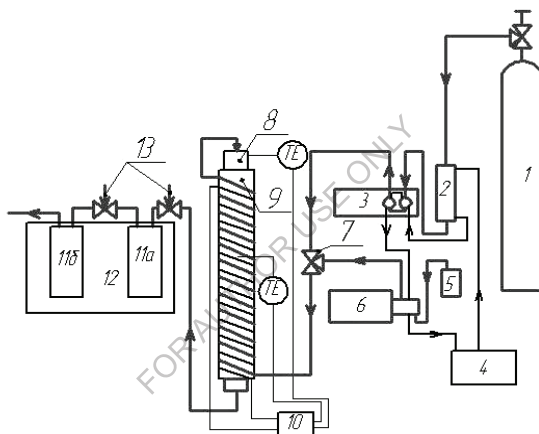


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема динамической экспериментальной установки для измерения растворимости веществ в чистом и модифицированном СК- CO_2 : 1 – баллон с углекислым газом; 2 – холодильник; 3 – насос высокого давления «Waters P50A»; 4 – холодильный агрегат; 5 – емкость для соразтворителя; 6 – насос высокого давления «LIQUPUMP 312/1»; 7 – трехходовой вентиль; 8 – экстракционная ячейка; 9 – теплообменник; 10 – электронный измеритель-регулятор 2TPM1; 11a, 11b – сборники экстракта; 12 – термостатическая ванна; 13 – дроссельные вентили

Методика проведения эксперимента следующая. Предварительно охлажденный диоксид углерода с помощью плунжерного насоса высокого давления 3 поступает в экстракционную ячейку 8, где загружено исследуемое вещество. СК-СО₂ растворяет вещество и через дроссельный вентиль, где давление снижается до атмосферного, поступает в сборник экстракта 11. В случае использования соразтворителя, он с помощью насоса 6 подается в ячейку через трехходовой вентиль. Насосы предохраняются от возврата газа и соразтворителя клапанами обратного действия. Давление поддерживается дроссельными вентилями, а расход – насосом высокого давления 3. Объем подачи соразтворителя регулируется насосом 6. Измерение количества растворенного вещества производится весовым методом путем вычисления изменения массы образца до и после опыта. Хроматографический или спектрографический способы применяют в целях оценки качества растворенного вещества.

Если необходимо достигнуть точки максимального растворения в процессе циркуляции, то для этого применяется рециркуляционный метод. В этом заключается принципиальное отличие данного метода от выше описанного. Метод позволяет исключить дополнительное измерение расхода СКФ, что является необходимым условием предыдущего метода. Это позволяет устранить риски, связанные с выбросом потенциально опасных для жизнедеятельности сверхкритических (СК) растворителей. Способ анализа насыщенного раствора идентичен динамическому методу.

Статический метод (рисунок 2.4) заключается в том, что навеску вещества помещают в ячейку, которая вместе с основным оборудованием находится в термостатируемой печи. Далее подают предварительно нагретый растворитель, включают нагрев печи и доводят параметры в ячейке до необходимых значений.

В целях ускорения растворения исследуемого вещества в СКФ-растворителе задействуют перемешивающее устройство. В ходе перемешивания, методом ультрафиолетовой спектрофотометрии, определяют

Метод УФ-спектрофотометрии позволяет в ходе процесса контролировать изменение коэффициента пропускания раствора. Процесс продолжается до тех пор, пока значение коэффициента не станет постоянным, что свидетельствует о наступлении равновесного состояния смеси.

Достоинствами данного метода являются: минимальное необходимое количество исследуемого вещества и растворителя; достижение равновесия смеси; отсутствие необходимости перезагрузки экстрактора при изменении параметра процесса.

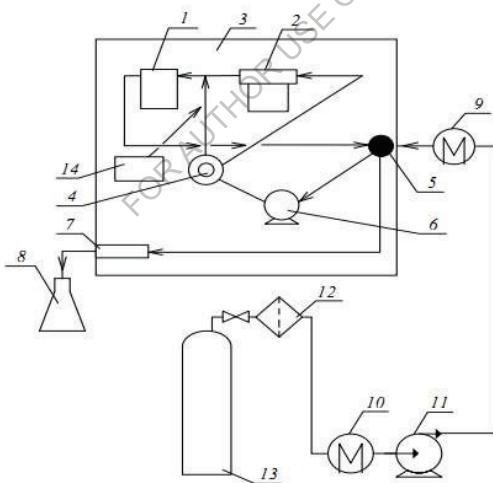


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема статической установки: 1 – УФ контролер; 2 – ячейка; 3 – термостатируемая печь; 4 – двухходовой клапан; 5 – клапан управления циклом; 6 – циркуляционный насос; 7 – место отбора проб; 8 – отборник; 9 – предварительный подогреватель; 10 – холодильник; 11 – насос

высокого давления; 12 – фильтр; 13 – баллон с растворителем; 14 – система ввода соразтворителя

2.3 Методы описания растворимости веществ в сверхкритических флюидных растворителях

2.3.1 Уравнения состояния веществ и их смесей

Единого уравнения состояния для оценки всех свойств на данное время не существует. Правильно подобранное уравнение позволяет произвести оценку только некоторых свойств смеси и ее веществ. Работа по выводу единого уравнения ведется, давая результат применимый лишь в узкой сфере, т.к. в данном направлении науки остается много не решенных вопросов. Обобщение уравнений приводит к увеличению погрешности расчета в конкретной задаче.

1. Уравнение состояния Редлиха-Квонга.

Полученное в 1949 году двухпараметрическое уравнение состояния О. Редлихом и Дж. Квонгом [33] явилось усовершенствованным вариантом уравнения Ван-дер-Ваальса. Данное уравнение стало эмпирической разновидностью ранее предложенных уравнений, не опирающихся на теоретические выкладки. Уравнение представлено в следующем виде:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{T} V(V+b)}, \quad (2.1)$$

где P – давление, Па;

T – температура, К;

V – объем, м³/моль;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31441 Дж/мольК;

константа $a = 0.42748 * R^2 * T_{кр}^{2,5} / P_{кр}$;

константа $b = 0.08664 * R * T_{кр} / P_{кр}$.

Данные константы a и b зависят от вещества.

Относительно коэффициента сжимаемости « Z » данное уравнение представляет интерес для специалистов, работающих в этой области. В этом случае уравнение Редлиха-Квонга можно выразить следующим образом:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) * Z - A * B = 0, \quad (2.2)$$

где $A = aP/R^2T^{2.5} = 0.42748P_r/T_r^{2.5}$;

$B = bP/RT = 0.08664P_r/T_r$.

При выполнении условия $P/P_{кр}$ меньше чем $0.5T_{кр}$, уравнение применимо к описанию поведения газов.

В последующем, после 1949 года, получили несколько разновидностей уравнения Редлиха-Квонга, тем не менее вариант 2.1 оказался более точным в вопросе описания поведения газов.

2. Уравнение состояния Соавы.

Соава усовершенствовал уравнение состояния Редлиха-Квонга и привел его в следующий вид:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)}, \quad (2.3)$$

где $a = 0.42747 * R^2 * T_{кр}^2 * \alpha(T) / P_{кр}$;

$\alpha(T) = [1 + (0.48508 + 1.55171 * \omega - 0.15613 * \omega^2) * (1 - (T/T_{кр})^{1/2})]^2$;

$b = 0.08664 * R * T_{кр} / P_{кр}$.

В дальнейшем, в 1993 году, Соава вывел уравнение для тяжелых углеводородов [34]:

$$\alpha = 1 + m(1 - T_r) + n(1 - \sqrt{T_r})^2, \quad (2.4)$$

где $m = 0.484 + 1.515 * \omega - 0.044 * \omega^2$;

$n = 2.2756 * m^{-0.7}$.

3. Уравнение состояния Пенга-Робинсона

Пенг и Робинсон модифицировали уравнение Ван-дер-Ваальса. За счет введения в уравнение объема в третьей степени, который учитывает межмолекулярное воздействие в реальном газе, Пенг и Робинсон решали следующие задачи:

1. Выполнить оценку свойств чистого газа уравнением состояния с соотношением таких параметров изучаемого вещества как критические температура и давление, а также фактор ацентричности;

2. Уменьшить погрешность расчетов описания состояния околокритической точки.

Уравнение имеет следующий вид:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}, \quad (2.5)$$

где $a = 0.45724 * R^2 * T_{кр}^2 * \alpha(T) / P_{кр}$;

$b = 0.00778 * R * T_{кр} / P_{кр}$;

$\alpha(T) = [1 + (0.37464 + 1.5422 * \omega - 0.26992 * \omega^2) * (1 - (T/T_{кр})^{1/2})]^2$.

Уравнение может быть представлено в виде полинома [35], в котором учитывается сжимаемость газа, которая выражается через коэффициент z :

$$z = \frac{P * V_m}{R * T}, \quad (2.6)$$

$$z^3 - (1 - B) * z^2 + (A - 3B^2 - 2B) * z - (AB - B^2 - B^3) = 0, \quad (2.7)$$

где $A = 0,4572 \alpha P_r / T_r^2$;

$B = 0,07780 P_r / T_r$.

Уравнение состояния Пенга-Робинсона более результативнее в отношении данных о давлении, объеме и температуре около критической точки [36].

Выводы, сделанные авторами [37÷41], говорят, что при участии СКФ сред теоретический расчет равновесия является проблематичным, т.к. для точности приходится использовать дополнительные параметры, путем подгонки уравнения под эмпирические данные.

Исследования уравнений состояний и их способность предсказывать растворимость, проведенные авторами [42÷48] подтверждают, что применение уравнений возможно лишь в узкой сфере задач. Точность теоретических данных растворимости зависит не только от уравнения состояния, но и от точности определения физических свойств чистых компонентов и достоверности полученных данных эксперимента, а также от вычислительных методов, используемых при этом.

Исследования молекул вещества и растворителя показали, что в окрестности критических параметров увеличивается сила их взаимодействия, а скопление молекул растворителя вокруг вещества приводит к возможности экстракции органических соединений СК-растворителями [49÷51]. Это является фактом прогнозируемости данного процесса. Данное условие предполагает и алгоритм расчета растворимости веществ в СКФ.

Из-за недостаточности точных значений критических температуры и давления растворителя и растворяемого вещества, приводящих к значительному увеличению погрешности описания растворимости, авторами [52] был предложен метод определения критических параметров чистых веществ. Развитием этого метода стала возможность применения двух уравнений состояния с целью определения критических параметров чистых соединений [53]. Данные расчетов, сделанные по этим уравнениям, сочетались с эмпирическими результатами. Необходимо отметить, что они не подходят для прогнозирования при высоких параметрах пары «давление-температура».

2.3.2 Законы смешения

Эксперименты в области растворимости смесей в СКФ-растворителях базируются на математических моделях. Для двух равновесных фаз математическая модель представляется в следующем виде:

$$f_i^T = f_i^P, \quad (2.8)$$

где f_i^T – летучесть i -го компонента в твердом веществе;

f_i^P – летучесть i -го компонента в сверхкритическом флюидном растворителе.

Вследствие преобразования уравнения (2.8) можно вывести следующее равенство, которое позволяет оценить растворимость твердых веществ в СКФ:

$$E = \frac{\Phi_i^T \exp\left[\frac{V_i^T}{RT}(P - P_i^T)\right]}{\Phi_i^P}, \quad (2.9)$$

где E – коэффициент усиления;

Φ_i^T – коэффициент летучести при давлении P_i^T и температуре T ;

Φ_i^P – коэффициент летучести растворителя;

V_i^T – молярный объем;

P – давление смеси;

P_i^T – давление сублимации.

Совмещая уравнение состояния с законами смешения, появляется возможность описания и прогнозирования равновесного состояния системы «твердое вещество-СКФ».

Усредняющие правила, называемые законами смешения, используются для многокомпонентных составов. К таким правилам относят, например, законы Мухопадхьян и Рао, Ван-дер-Ваальса и другие, адаптированные к смесям. Рассмотрим законы смешения, полученные учеными [54].

1. Квадратичный закон смешения Ван-дер-Ваальса [55]. В соответствии с этим законом:

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij}, \quad (2.10)$$

и

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij}, \quad (2.11)$$

где n – число элементов смеси;

a_{ij} и b_{ij} – переменные, определяемые из условий 2.12 и 2.13;

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}), \quad (2.12)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (2.13)$$

где a_i и b_i – параметры чистой жидкости.

Если $l_{ij} = 0$ тогда:

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i, \quad (2.14)$$

k_{ij} и l_{ij} – подгоночные коэффициенты взаимодействия смеси.

Коэффициенты k_{ij} и l_{ij} должны соответствовать эмпирическим данным фазового равновесия и допустимые значения коэффициентов находятся в диапазоне от минус 1 до плюс 1.

2. Закон смешения Мухопадхьян и Рао.

Они считали, что добавление дополнительных коэффициентов взаимного влияния не всегда приводит к повышению точности описания результатов растворимости и предложили свою формулу с одним коэффициентом [56]. Закон смешения описывается следующей зависимостью:

$$a = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j a_{ij} \left(\frac{b}{b_{ij}} \right)^{m_{ij}}, \quad (2.15)$$

$$b = \sum_i^n x_i b_i, \quad (2.16)$$

где $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$;

$b_{ij} = \sqrt{b_i b_j}$

Указанная зависимость предназначена для расчета растворимости системы «твердое вещество-СКФ». Это формирует преимущество по сравнению с другими

законами, которые описывают растворимость разных систем.

3. Закон смешения Панагиотопулуса и Рейда.

Панагиотопулус и Рейд [57] применили коэффициенты k_{ij} и k_{ji} . Здесь учитывается перекрестное влияние i -го и j -го компонентов друг на друга. Данный момент важен в вопросе взаимного влияния сверхкритических флюидных растворителей с твёрдыми веществами, из-за разного размера молекул и, как следствие их различной силы взаимодействия в растворителе. Расчет коэффициента a_{ij} согласно данному закону выглядит так:

$$\alpha_{ij} = \sqrt{\alpha_i \alpha_j} \left[1 - \kappa_{ij} + \left(\kappa_{ij} - \kappa_{ji} \right) x_i \right]. \quad (2.17)$$

Недостаток указанной формулы в том, что ее применение возможно исключительно для бинарной системы.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Экспериментальное устройство для осуществления экстракционных процессов с использованием сверхкритического диоксида углерода

При осуществлении экстракционных процессов использовались следующие реактивы: диоксид углерода (ГОСТ 8050-85); пропан/бутановая смесь, содержащая 75% пропана и 25% бутана

Объектом исследования выступили отработанный катализатор КУ-2ФПП, полученный с предприятия ПАО «Нижнекамскнефтехим» завода БК при его замене по истечении рабочего цикла. В таблице 3.1 представлены физико-химические характеристики исходного чистого катализатора КУ-2ФПП марки А1 в соответствии с ТУ-2174-011-05766801-2003.

Таблица 3.1. Физико-химические показатели катализатора КУ-2ФПП

Наименование показателя	Марка А1
Внешний вид	Гранулы в форме колец светло-серого, темно-серого или светло-желтого цвета
Гранулометрический состав:	
а) размер гранул, мм	
- диаметр гранул	9-15
- диаметр отверстия	3-6
- длина гранул	6-19
- толщина стенки	не менее 2,0
б) массовая доля рабочей фракции, %, не менее	70
Полная статическая обменная емкость, моль/г, не менее	3,0
Насыпная плотность, г/см ³ , не более	0,6
Массовая доля влаги, %, не более	30

Исследуемые образцы предварительно сушили при температуре 378 ± 5 К, для удаления остаточной влаги из пор катализатора, которая оставалась после промышленной регенерации, осуществленной перед его выгрузкой.

Усовершенствование базовой установки [32], позволило создать «устройство для осуществления экстракционных процессов с использованием сверхкритических флюидов», которое защищено патентом РФ на полезную модель [58]. Устройство состоит из следующих основных элементов: баллон высокого давления 1 для хранения CO_2 ; плунжерный насос 3 для нагнетания газа в экстракционную ячейку 8; насос высокого давления 6 для нагнетания различных добавок в ячейку; чиллер 4, охлаждающий сосуд 2 и головки насоса 3 и 6; термостатическая ванна 12, в которой расположены сборники экстракта 11а и 11б; измеритель регулятор 10, поддерживающий необходимую температуру ячейки и сборников экстракта.

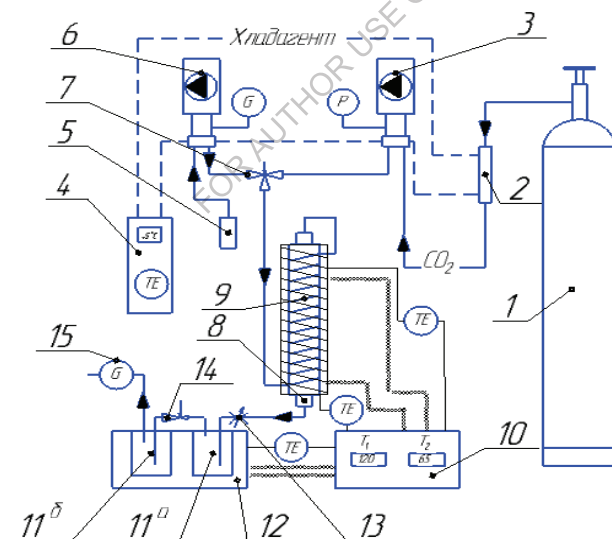


Рисунок 3.1 – Устройство для осуществления экстракционных процессов с использованием сверхкритических флюидов: 1 – баллон; 2 – сосуд предварительного охлаждения газа; 3 – насос высокого давления марки

«Waters P50A»; 4 – рециркуляционный чиллер; 5 – сосуд для сорбителя; 6 – насос высокого давления марки «LIQUPUMP 312/1»; 7 – трехходовой вентиль; 8 – экстракционная ячейка; 9 – теплообменник; 10 – электронный измеритель-регулятор; 11а,11б – сборники экстракта; 12 – емкость для нагрева сборников экстракта; 13 – дроссельный вентиль; 14 – редукционный клапан; 15 – счетчика газа

Элементами модернизации устройства явились установка:

- редукционного клапана 14, поддерживающего необходимое постоянное давление в первом сборнике экстракта;
- дроссельного вентиля 13, позволяющего увеличить точность регулирования расхода СКФ при давлениях до 100 МПа и температурах до 773К;
- счетчика газа 15, увеличивающего точность замера расхода СКФ за счет температурной коррекции.

Общий вид устройства представлен на рисунке 3.2.



Рисунок 3.2 – Общий вид устройства

Работа на устройстве выполняется в следующем порядке:

1. Подготовительные работы.

В зависимости от состояния (жидкое или твердое), исследуемое вещество загружается в соответствующую часть ячейки и плотно закрывается. Включается нагрев ячейки, необходимая температура поддерживается измерителем-регулятором. С помощью рециркуляционного чиллера подается охладитель с заданной температурой в теплообменник предварительного охлаждения газа и головки насосов. Сборники экстракта погружаются в емкость, где поддерживается заданная температура, контроль осуществляется измерителем-регулятором.

2. Этап выхода в рабочий режим.

После достижения заданной температуры ячейки и охлаждающей жидкости CO_2 из баллона через теплообменник поступает на всас насоса. Насос нагнетает CO_2 в ячейку до заданного давления и поддерживает его в дальнейшем. Если в процессе участвует соразтворитель, то другим насосом он нагнетается в ячейку с необходимым расходом. Чистый или модифицированный CO_2 перед подачей в ячейку нагревается в теплообменнике до температуры выше критической. Достигнув требуемых параметров «температура-давление» в ячейке, открывается дроссельный вентиль, которым регулируется требуемый расход СКФ посредством счетчика газа.

3. Этап реализации экстракционного процесса.

СК-растворитель с заданными параметрами «температура-давление» в экстракционной ячейке растворяет исследуемое вещество (если это процесс регенерации, то экстрагирует дезактивирующие вещества), затем смесь «СКФ-растворенное вещество» поступает в вентиль, где происходит снижение давления до атмосферного. Вещество оседает в сборнике, а газ удаляется через счетчик, регистрирующий объем использованного газа. Если в задаче стоит разделение растворенного вещества на фракции, то необходимое давление в первом сборнике поддерживается редукционным клапаном, при котором

осаждается та фракция, растворимость которой при данном давлении самая низкая, а остальное осаждается во втором сборнике. Количество растворенного вещества определяется взвешиванием экстракта или разницей массы исследуемого вещества до и после процесса. Качественную оценку экстракта проводят методом ИК-спектроскопии.

3.2 Экспериментальная установка для реализации экстракционного процесса с использованием СК-пропан/бутана

Принципиальная схема данной установки представлена на рисунке 3.3 и подробно описана в работе [59].

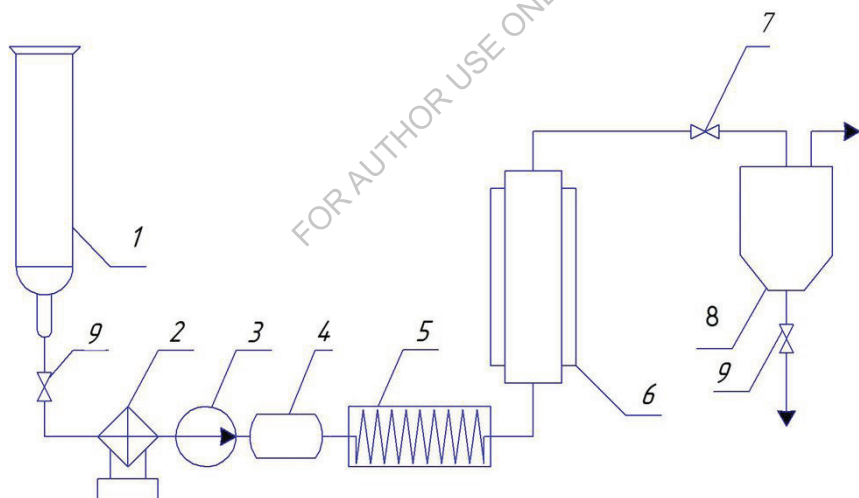


Рисунок 3.3 – Принципиальная схема установки: 1 – баллон с пропан/бутаном; 2 – чиллер; 3 – насос; 4 – ресивер; 5 – теплообменник; 6 – экстрактор; 7 – клапан регулятор; 8 – сепаратор; 9 – вентиль

Экспериментальная установка включает следующие основные элементы: баллон высокого давления с пропан/бутаном 1; чиллер², для ожижения газа; плунжерный насос высокого давления 3, нагнетающий газ в экстрактор до требуемого давления; ресивер 4, где гасится пульсация газа; теплообменник 5, в котором происходит нагрев пропан/бутана до необходимой температуры, экстрактор 6, куда загружается исследуемое вещество. Принцип работы установки заключается в следующем, пропан-бутан из баллона подается в камеру насоса, где он охлаждается. Далее насос нагнетает газ в ресивер до необходимого давления, поддерживая его в процессе экстракции. С ресивера газ, проходя теплообменник, нагревается до требуемой температуры, подается в экстрактор, предварительно загруженный исследуемым материалом. Из экстрактора смесь СКФ и экстракта через клапан-регулятор 7 подается в сепаратор 8, где происходит осаждение экстракта и его выгрузка через вентиль 9.

Температура в экстракторе поддерживается с помощью электронагревательной рубашки.

3.3 Установка для исследования каталитической активности катализатора КУ-2ФПП

Каталитическая активность отработанного и регенерированного катализатора КУ-2ФПП исследовалась статическим методом на приборе, схема которого представлена на рисунке 3.4 (ТУ 2174-011-05766801-2003). Активность определялась по степени превращения трет-бутилового спирта (ТБС) в реакции дегидратации в следующем порядке. В колбу 2 загружается высушенный катализатор массой от 9,9 до 10,1 грамма и заполняется двухкомпонентным азеотропом «вода-ТБС». Смесь в течение двух часов выдерживается в колбе, которая погружена в сосуд с водой¹, с

температурой не ниже 363 К. В это время выделяемый изобутилен, проходя через обратный холодильник 3, собирается в ампуле 5, охлаждаемой в сосуде Дьюара 6 смесью «твердый CO_2 -ацетон». Затем замеряется объем продукта в ампуле и температура смеси в сосуде Дьюара.

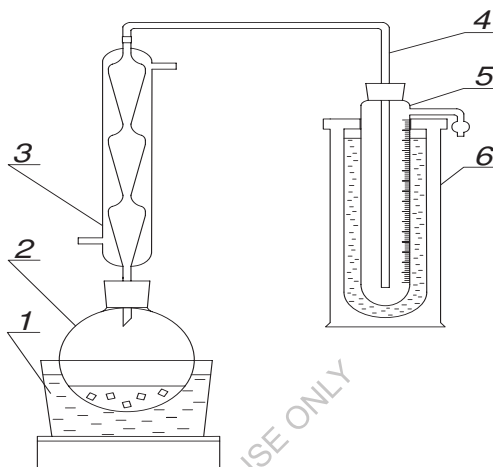


Рисунок 3.4 – Прибор для определения активности катализатора КУ-2ФПП:

- 1 – водяная баня; 2 – колба; 3 – холодильник; 4 – газоотводная трубка;
5 – градуированная ампула; 6 – сосуд Дьюара

Каталитическая активность рассчитывается по формуле:

$$— 100, \quad (3.1)$$

где V – объем изобутилена, см^3 ;

ρ – плотность изобутилена при температуре охлаждающей смеси, г/см^3 ;

X – масса изобутилена, рассчитанная по формуле:

$$X = \frac{(100 - C_B - \Sigma \text{пр}) * 50 * 0,817 * 0,757}{100}, \quad (3.2)$$

где C_B – массовая доля воды в ТБС – азеотропе, %;

$\Sigma \text{пр}$ – массовая доля примесей в ТБС – азеотропе, %;

0,817 – плотность ТБС – азеотропа, г/см³;

0,757 – коэффициент пересчета ТБС в изобутилен

3.4 Количественный и качественный анализ дезактивирующих катализатор КУ-2ФПП веществ

Количество кокса на поверхности катализатора КУ-2ФПП, как в отработанном образце, так и в регенерированных образцах определяли отношением массы хлороформного экстракта дезактивирующих веществ к массе катализатора до экстрагирования. Хлороформный экстракт получали следующим образом. Образец катализатора массой до пяти грамм M_2 помещали в сосуд, который затем заполняли хлороформом. Сосуд в течение 24 часов периодически помешивался, после чего отфильтрованный экстракт помещался в колбу для испарения хлороформа. После удаления хлороформа колбу взвешивали и вычитая начальную массу колбы определяли массу экстрагированных веществ M_1 . Количество дезактивирующих катализатор веществ рассчитывали по следующей формуле:

$$C = \frac{M_1}{M_2} * 100, \% \quad (3.3)$$

Природу дезактивирующих катализатор веществ определяли методом ИК-спектроскопии с использованием прибора «Spectrum 100» фирмы «Perkin-Elmer». При этом хлороформный экстракт переносили на пластину из

хлористого натрия для последующего выпаривания хлороформа. Пластинки с пленкой помещали в ИК-Фурье-спектрометр и определяли состав полученных экстрактов.

ИК-Фурье-спектрометр состоит из интерферометра Майкельсона, источника и приемника излучения, оптической системы и блока электроники. Интерферометр Майкельсона является основным компонентом Фурье-спектрометра, на выходе которого образуется Фурье-образ [60]. Путем обратного преобразования с использованием вычислительной техники формируется график ИК-спектра в зависимости от длин волн, характерный для данного класса вещества. Данный график обрабатывается программой, которая идентифицирует классы веществ с помощью библиотек ИК-спектров.

3.5 Экспериментальная установка для исследования фазового равновесия бинарных систем

Описание экспериментальной установки по изучению фазового равновесия статическим оптическим методом подробно изложено в работе [61]. Принципиальная схема экспериментальной установки, позволяющей исследовать фазовое равновесие бинарных систем «жидкость-газ», «жидкость-жидкость», «газ-твердое тело», приведена на рисунке 3.5.

Разработанная экспериментальная установка позволяет исследовать фазовое равновесие бинарных систем в диапазоне давлений 3 – 50 МПа и в интервале температур от 300,15 до 450,15 К.

Экспериментальная установка (рисунок 3.5) состоит из системы создания, регулирования и измерения давления, системы измерения и регулирования температуры, сосуда равновесия, системы вакуумирования, узла качания и аналитической части.

Система создания и измерения давления состоит из баллона с исследуемым газом – пропан/бутаном 1, фильтра осушителя 2,

электронагревателя 7 мощностью 600 Вт, вентилей высокого давления 11, образцовых пружинных манометров (Р) классом точности 0,15 и трубок высокого давления. Давление в оптической ячейке (рисунок 3.6) высокого давления (сосуде равновесия) 4 создается насосом фирмы Thar Technology (марки Supercritical 24). Рабочее давление в сосуде равновесия измеряется образцовым манометром 12 класса точности 0,15.

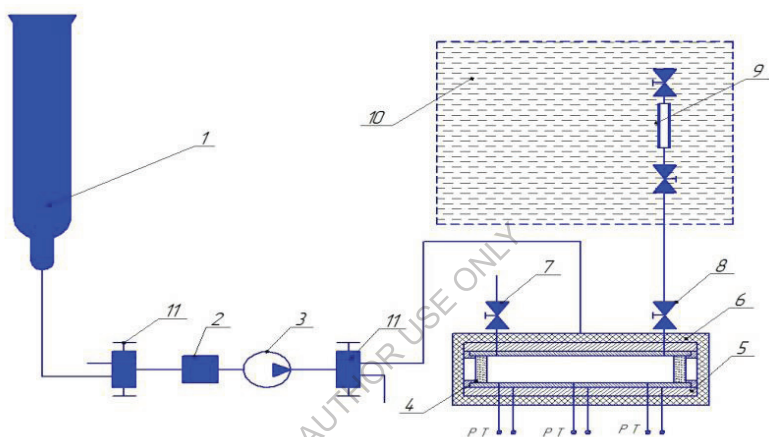


Рисунок 3.5 – Схема экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем оптическим методом: 1 – баллон; 2 – фильтр-осушитель; 3 – насос; 4 – оптическая ячейка высокого давления; 5 – медная рубашка; 6 – термоизоляция; 7 – вентиль для отбора верхней (газовой) фазы; 8 – вентиль для отбора нижней (жидкой) фазы; 9 – пробоотборник; 10 – термостатирующая ванна; 11 – вентиль

Температура опыта в сосуде равновесия поддерживается с помощью трех нихромовых нагревателей, а регулирование напряжения осуществляется лабораторными автотрансформаторами типа РНО-250-2М. Неопределенность поддержания температуры составляет $\pm 0.01\text{K}$, которая измеряется хромель-алюмелевой термпарой, предварительно откалиброванной по образцовому

платиновому термометру сопротивления марки ПТС – 10. Температура измеряется с неопределенностью $\pm 0,05$ К.

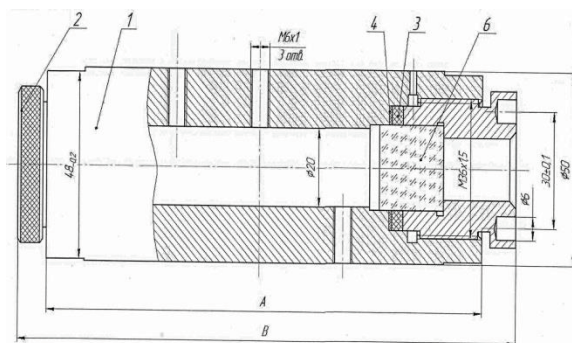


Рисунок 3.6 – Схема оптической ячейки: 1 – корпус; 2 – крышка; 3, 4 – полимерно-резиновые уплотнители; 6 – сапфировое окно

Корпус 1 и крышки 2 ячейки изготовлены из нержавеющей стали марки 12X18N10T. Между крышкой и корпусом ячейки устанавливаются сапфировые окна 6. Уплотнение осуществляется за счет использования полимерно-резиновых уплотнителей 3, 4.

3.6 Выявление неопределенности в измеряемых значениях растворимости антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода

Разброс значений результатов исследований растворимости веществ в СК- CO_2 определялся согласно методике выражения неопределенности измерений ГОСТ Р 54500.3-2011 [62] с учетом параметров, вносящих вклад в неопределенность исходя из расчетной формулы вычисления растворимости антрацена (3.4) и неопределенности измерения задаваемых параметров.

Исходные данные:

1. Объект измерений – антрацен;
2. Измеряемая величина – растворимость антрацена при температуре 423 К и давлении 10 МПа;
3. Единица измерений – мольные доли ;
4. Методика измерений – опытно-вычислительная;
5. Метод измерений – весовой по разнице масс исходного и конечного вещества.

1. Математическая модель измерения

Расчетная формула для вычисления растворимости антрацена:

$$y = \frac{\frac{m_x}{M_x}}{\frac{m_x}{M_x} + \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}}}, \quad (3.4)$$

где m_{CO_2} – масса растворителя, который участвовал в процессе;

m_x – масса антрацена;

M_{CO_2} , M_x – молекулярная масса CO_2 и исследуемого вещества.

Масса растворителя:

$$m_{\text{CO}_2} = V_{\text{CO}_2} \cdot \rho_{\text{CO}_2}, \quad (3.5)$$

где V_{CO_2} – объем диоксида углерода, который участвовал в процессе, м^3 ;

ρ_{CO_2} – плотность CO_2 при н.у., г/м^3 .

2. Анализ входных величин, вносящих вклад в неопределенность

2.1 Масса антрацена (m_x), диоксида углерода (m_{CO_2}) и объем диоксида углерода

Указанные параметры, вносящие вклад в неопределенность, связаны с оценкой неопределенности по типу А и типу В.

Оценка стандартной неопределенности (стандартное отклонение среднего значения) отражает неточность математического ожидания и основана на повторных наблюдениях (оценивание по типу А).

Математическое ожидание выше указанных параметров (m_x , m_{CO_2} , V_{CO_2}) было получено из множества наблюдений при одинаковых условиях. Определяется как среднее арифметическое значений наблюдений:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (3.6)$$

где x – общее выражение параметров масс экстрагента, масс углерода и объемов углерода в каждом случае соответственно;
 n – число наблюдений (в нашем случае $n=5$).

Выборочная дисперсия наблюдений оценивает дисперсию распределения вероятностей выше указанных параметров и рассчитывается по формуле:

$$u^2(x) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2. \quad (3.7)$$

Выборочное стандартное отклонение, характеризующее разброс значений относительно математического ожидания, определяется как:

$$u(x) = \sqrt{u^2(x)} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}. \quad (3.8)$$

Стандартное отклонение среднего значения, отражающее неточность определения математического ожидания определяется по формуле:

$$u(\bar{x}) = \frac{u(x)}{\sqrt{n}}. \quad (3.9)$$

Оценка стандартной неопределенности связана с показаниями прибора (тип В). Оценивалась на основании информации о дискретности отсчета измерительных приборов. Применялось следующее оборудование:

- весы лабораторные ВЛТ 150-П с наибольшим пределом взвешивания 150 гр. и дискретностью отсчета (d) = 0,001 гр.;

- счетчик газа СГБМ-1,6 с дискретностью отсчета (d) = 0,001 гр.

В предположении прямоугольного распределения вероятностей значений дискретности в границах $\pm d/2$, и учитывая двойное взвешивание (до и после эксперимента) для весов, стандартная неопределенность $u(x)$ рассчитывалась по формуле:

$$u(x) = \sqrt{c * \left(\frac{d}{2\sqrt{3}}\right)^2}, \quad (3.10)$$

где c – количество замеров ($c = 2$ для весов, $c = 1$ для счетчика газа).

2.2 Молярная масса антрацена (M_a) и диоксида углерода (M_{CO_2})

Стандартная неопределенность измерений молярной массы антрацена $u(M_a)$ и диоксида углерода $u(M_{CO_2})$, г/моль (оценка по типу В), определяется на основании неопределенности последней цифры (Δ) атомной массы углерода, водорода и кислорода (взятых из таблиц атомных масс IUPAC [63]), а также количества атомов (n_C , n_H , n_O) этих элементов в молекулах антрацена и диоксида углерода. В предположении прямоугольного распределения вероятностей атомных масс элементов стандартная неопределенность измерений молярной массы антрацена $u(M_a)$ и диоксида углерода $u(M_{CO_2})$, г/моль, определялась по формулам:

$$u(M_a) = \sqrt{\left(n_C * \frac{\Delta_{AC}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(n_H * \frac{\Delta_{AH}}{\sqrt{3}}\right)^2}; \quad (3.11)$$

$$u(M_{CO_2}) = \sqrt{\left(n_C * \frac{\Delta_{AC}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(n_O * \frac{\Delta_{AO}}{\sqrt{3}}\right)^2}. \quad (3.12)$$

3. Анализ корреляций

Все входные величины рассматриваются как некоррелированные.

4. Суммарная стандартная неопределенность

Суммарная стандартная неопределенность измерений растворимости антрацена определялась в соответствии с законом распространения неопределенностей путем суммирования относительных стандартных неопределенностей всех влияющих величин, входящих в функции измерений (3.4) и (3.5), по формуле:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u^2(x_i)}. \quad (3.13)$$

Значения относительных стандартных неопределенностей влияющих величин рассчитывались как отношение стандартной неопределенности влияющей величины к значению оценки влияющей величины.

5. Результаты расчета стандартной и суммарной стандартной неопределенности

В таблице 3.2 представлены результаты оценки стандартной и суммарной стандартной неопределенности измерений растворимости антрацена при $T=423\text{K}$, $P=10\text{ МПа}$.

6. Расширенная неопределенность

Расширенную неопределенность измерений растворимости антрацена в чистом СК-диоксиде углерода, $U(y)$, получаем произведением суммарной стандартной неопределенности, $u_c(y)$, на коэффициент охвата k , который принимаем равным 2 при уровне доверия приблизительно 95 % в предположении нормального распределения вероятностей измеряемой величины:

$$U_p(y) = u_c * k = 0,0000033 * 2 = 0,0000066 \text{ моль. дол.}$$

Таблица 3.2. Результаты оценки стандартной и суммарной стандартной неопределенности измерений растворимости антрацена при $T=423\text{K}$, $P=10\text{ МПа}$

Величина, x_i	Единица изм.	Значения оценки	Стандартная неопределен- ность	Суммарная стандартная неопределенность
m_a	г	0,028	0,000711805	
		0,026		
		0,027		
		0,025		
		0,028		
m_{CO2}	г	86,12	1,789453548	
		80		
		83		
		76,9		
		86,12		
V_{CO2}	м куб	0,0436	0,000950491	
		0,0405		
		0,0420		
		0,0389		
		0,0436		
Ma	г/моль	178,01	0,00057735	
M_{CO2}	г/моль	44,01	0,00647894	
ρ_{CO2}	г/м.куб	1976	0,01008163	
y	моль.дол.	0,0000804		0.00000330

7. Результат измерения

Растворимость антрацена при $T=423\text{K}$, $P=10\text{ МПа}$, в мольных долях, в чистом СК диоксиде углерода составляет $y = 0,0000804 \pm 0,0000066$ моль. дол., где интервал разброса значения $y \pm 0,0000066$, является численным значением расширенной неопределенности, которая получена произведением суммарной стандартной неопределенности на коэффициент охвата, который принимаем равным 2 при уровне доверия приблизительно 95 % в предположении нормального распределения вероятностей измеряемой величины.

Процесс СКФЭ поддерживался в заданных параметрах контрольно-измерительными приборами давления и температуры. Измерение температуры проводилось с использованием хромель-копелевой термопары с погрешностью $\Delta T = \pm 0,02\text{K}$. Измерение давления осуществлялось образцовым манометром в

интервале 0-60 МПа с классом точности 0,15. Абсолютная погрешность показаний давления составило $\Delta P = 0,0015 \times 60 = 0,09$ МПа.

Стандартная неопределенность измерений температуры $u_c(T)$ и давления $u_c(P)$, г, оценивается на основании информации о пределах допускаемой погрешности ΔT и ΔP , и дискретности отсчета прибора $d = 0,1$ К (МПа), установленных в технической документации. В предположении прямоугольного распределения вероятностей значений погрешности и дискретности стандартная неопределенность рассчитывается по формуле:

$$u_c(T(P)) = \sqrt{\left(\frac{\Delta T(P)}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{d}{2\sqrt{3}}\right)^2}. \quad (3.14)$$

Расширенную неопределенность измерений параметров температуры и давления, $U_p(T(P))$, получаем произведением суммарной стандартной неопределенности, $u_c(T(P))$, на коэффициент охвата k , который принимаем равным 2 при уровне доверия приблизительно 95 % в предположении нормального распределения вероятностей измеряемой величины:

для температуры $U_p(T) = u_c * k = 0,03109 * 2 = 0,0623$ К

для давления $U_p(P) = u_c * k = 0,05944 * 2 = 0,1189$ МПа

4 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

4.1 Результаты проверочного измерения растворимости

С целью проверки точности измеряемых величин и надежности методики проведения эксперимента (глава 3 п.1) были проведены проверочные измерения растворимости антрацена при $T = 423$ К и $P = 10 \div 20$ МПа. Выбор этих параметров обусловлен тем, что в литературе имеются согласующиеся между собой данные по растворимости других авторов. Сравнение результатов растворимости антрацена, полученных в настоящей работе, и опубликованных в работах [64, 65] представлено на рисунке 4.1

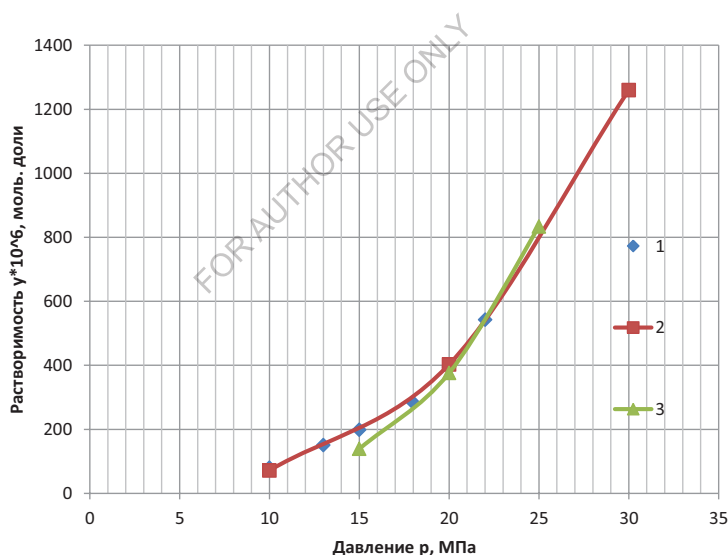


Рисунок 4.1 – Растворимость антрацена: 1 – результаты настоящей работы; 2, 3 – данные авторов [64, 65].

Из рисунка 4.1 видно, что графики имеют схожий характер и экспериментальные данные настоящей работы практически совпадают со

значениями, опубликованными в литературе, что свидетельствует о работоспособности предлагаемой методики и достоверности получаемых результатов.

4.2 Результаты исследования СКФЭ процесса регенерации катализатора КУ-2ФПП

СКФЭ процесс регенерации катализатора КУ-2ФПП с применением чистого СК-СО₂ проведен при параметрах «температура-давление» $T = 383, 393 \text{ K}$; $P = 15, 25 \text{ МПа}$. Изменения массы образцов в зависимости от параметров процесса T , P , m_{CO_2} имеют общую тенденцию для всего диапазона исследований, соответствуют литературным источникам [4].

Изменение массы образцов катализатора в процессе СК-СО₂ экстракционной регенерации представлено на рисунке 4.2. На начальном этапе происходит набухание катализатора, что сопровождается некоторым увеличением массы образцов. Как отмечают отдельные авторы, «...сухие иониты практически непроницаемы для инертных и неполярных газов (коэффициенты проницаемости и диффузия этих газов в сухих ионитах близки к их значениям в обычных полимерах)» [4, с. 43]. Результаты исследований отдельных авторов [89] показывают, что газ СО₂ в сверхкритическом состоянии поглощается полимерным составом катализатора. Когда процесс набухания достигает равновесия, за счет увеличения межмолекулярного расстояния в кристаллической решетке полимера появляется возможность экстракции дезактивирующих веществ. Увеличение температуры и давления приводят к увеличению скорости и степени набухания соответственно.

На следующем этапе сразу после достижения равновесного состояния начинает происходить экстракция веществ, сопровождаемая снижением массы катализатора до определенного значения (таблица 4.1).

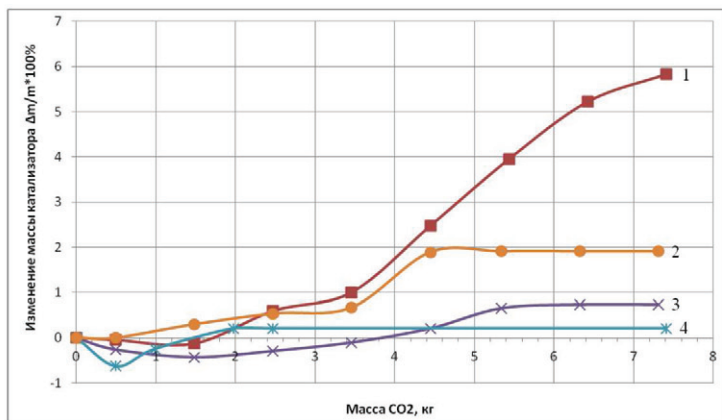


Рисунок 4.2 – Изменение массы образцов катализатора в процессе СК- CO_2 экстракционной регенерации: 1 – $T = 393 \text{ K}$, $P = 25 \text{ МПа}$; 2 – $T = 393 \text{ K}$, $P = 15 \text{ МПа}$; 3 – $T = 383 \text{ K}$, $P = 25 \text{ МПа}$; 4 – $T = 383 \text{ K}$, $P = 15 \text{ МПа}$

Таблица 4.1. Потеря массы образцом отработавшего катализатора ($\Delta m/m^* \cdot 100$, масс. %) в СК- CO_2 экстракционном процессе регенерации ($m_{\text{CO}_2} = 7,4 \text{ кг}$)

Температура	Давление	
	15 МПа	25 МПа
383K	0,21	0,74
393K	1,91	5,83

Как отмечено авторами [66÷68] модифицирование СКФ различными полярными добавками (вода, ДМСО, этанол и т.д.) приводит к росту эффективности процесса экстракции. В качестве модификатора в данной работе применялась вода.

Для проведения количественного и качественного анализа (глава 3 п. 4) состава дезактивирующих катализатор КУ-2ФПП веществ исследованы три образца: №1-отработанный; №2 и №3 - регенерированные при $T = 393 \text{ K}$ и $P = 25 \text{ МПа}$ в средах СК- CO_2 и СК- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Количество извлеченных веществ (% вес.): №1-0.14; №2-0.18; №3-0.05.

Увеличение количества экстрагированного вещества с образца № 2 объясняется протеканием побочной реакции чистым сверхкритическим диоксидом углерода в процессе регенерации, которая заключается в реакции карбоксилирования с получением карбоновых кислот, экстрагируемых хлороформом. Наиболее полное удаление дезактивирующих веществ наблюдалось при применении СК- CO_2 , модифицированного водой.

В таблице 4.2 представлены типы соединений, дезактивирующих катализатор. Точная идентификация веществ с помощью ИК-спектроскопии не возможна. Возможна лишь идентификация класса соединений путем надежного определения связи и функциональной группы.

Таблица 4.2. Типы соединений, дезактивирующих катализатор КУ-2ФПП

Длина волны, см^{-1}	Тип соединений [69]
Образец № 1	
700, 747, 776	Монозамещенная ароматика (внеплоскостные деформационные колебания C–H связей)
724	Алканы ($-\text{CH}_2-$) _n (деформационные колебания)
811	Полиалкилбензолы (внеплоскостные деформационные колебания C–H связей)
973	Непредельные соединения $\text{RHC}=\text{CHR}_1-$
1032, 1080, 1156	Моно- и полизамещенная ароматика (плоскостные деформационные колебания C–H связей)
1376	Алканы– CH_3 (симметричные деформационные колебания)
1457	Алканы– CH_2 (антисимметричные деформационные колебания)
1608	Валентные колебания ароматического кольца
1709	Карбонильные соединения $>\text{C}=\text{O}$
2853	Алканы– CH_2- (симметричные валентные колебания)
2920	Алканы– CH_2- (антисимметричные валентные колебания)

2952	Алканы $-\text{CH}_3$ (антисимметричные валентные колебания)
Образец № 2	
700, 750	Монозамещенная ароматика (внеплоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ связей)
724	Алканы $(-\text{CH}_2)_n$ (деформационные колебания)
816, 877	Полиалкилбензолы (внеплоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ связей)
973	Непредельные соединения $-\text{RHC}=\text{CHR}_1-$
1031, 1080, 1156	Моно- и полизамещенная ароматика (плоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ связей)
1376	Алканы $-\text{CH}_3$ (симметричные деформационные колебания)
1451	Алканы $-\text{CH}_2$ (асимметричные деформационные колебания)
1601	Валентные колебания ароматического кольца
1698	Карбонильные соединения $>\text{C}=\text{O}$
2853	Алканы $-\text{CH}_2-$ (симметричные валентные колебания)
2919	Алканы $-\text{CH}_2-$ (антисимметричные валентные колебания)
2952	Алканы $-\text{CH}_3$ (антисимметричные валентные колебания)
Образец № 3	
973	Непредельные соединения $-\text{RHC}=\text{CHR}_1-$
1156	Монозамещенная ароматика (плоские деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ связей)
1378	Алканы $-\text{CH}_3$ (симметричные деформационные колебания)
1457	Алканы $-\text{CH}_2$ (антисимметричные деформационные колебания)
1716	Карбонильные соединения $>\text{C}=\text{O}$
1736	Сложные эфиры
2852	Алканы $-\text{CH}_2-$ (симметричные валентные колебания)
2918	Алканы $-\text{CH}_2-$ (антисимметричные валентные колебания)
2954	Алканы $-\text{CH}_3$ (антисимметричные валентные колебания)

На рисунке 4.3 отражены ИК-спектры исследованных образцов. ИК-спектр (рисунк 4.3 б) в сравнении с ИК-спектром (рисунк 4.3 а) показывает следующее: уменьшилось количество алканов (пики 1376, 1456, 2852, 2919, 2951 см^{-1}), что свидетельствует о их частичном удалении или вступлением в реакцию в процессе СКФЭ; увеличилось количество соединений монозамещенной ароматики и карбонильных соединений (пики 750, 1601, 1698 см^{-1}); появились соединения полиалкилбензола (пик 877 см^{-1}).

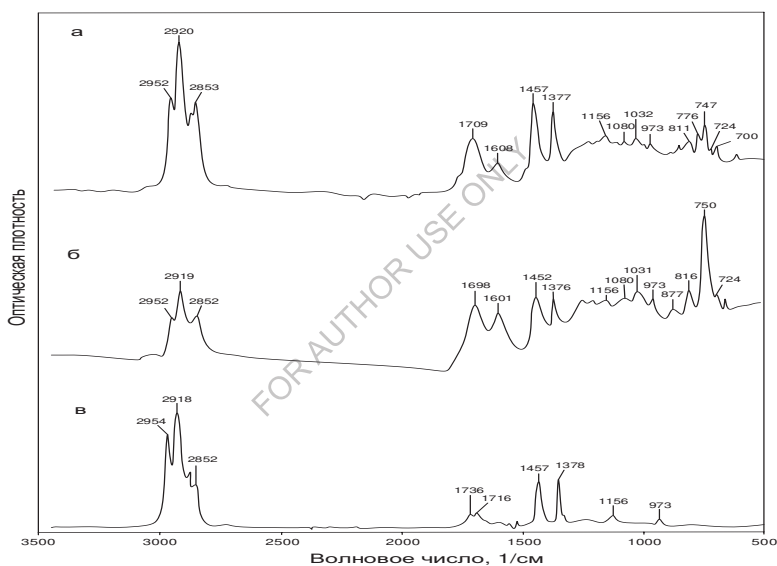


Рисунок 4.3–ИК-спектры хлороформных экстрактов: а – отработанный образец; б– образец, регенерированный при $T=393$ К и $P=25$ МПа чистым СК- CO_2 ; в– образец, регенерированный при $T=393$ К и $P=25$ МПа СК- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

ИК-спектр образца, регенерированного при $T=393$ К и $P=25$ МПа СК- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, показал уменьшение количества алканов (пики 724, 1376, 1456, 2865, 2919, 2951 см^{-1}), удаление моноароматических углеводородов и полиалкилбензола (пики 700, 747, 776 811 см^{-1}), что предполагает возможность

применения метода СКФЭ с использованием СК- CO_2 , модифицированного водой в задаче регенерации катализатора КУ-2ФПП.

В виду возможности протекания побочных реакций в процессе СКФЭ регенерации чистым СК- CO_2 был проанализирован полученный экстракт. Анализ ИК-спектра экстракта показал присутствие соединений, удаленных с отработанного образца катализатора (пики 1378, 1461, 2865, 2924, 2957 см^{-1}), соответствующие алканам, а сам спектр экстракта аналогичен ИК-спектру диалкилфталата (рисунок 4.4).

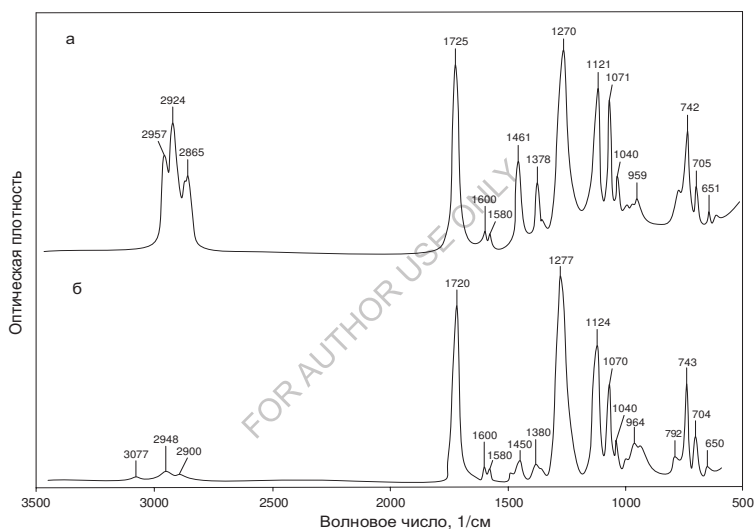


Рисунок 4.4 – Сравнение ИК-спектров СК- CO_2 экстракта (а), полученного в процессе СКФЭ регенерации, и диалкилфталата (б)

К образованию диалкилфталата в процессе СКФЭ регенерации чистым СК- CO_2 способны привести следующие реакции:

- присоединение молекул CO_2 к ароматическим углеводородам, продукты
- двухосновные ароматические карбоновые кислоты (ДАКК);
- дегидратация ДАКК, продукты – фталевые ангидриды;
- взаимодействие фталевых ангидридов со спиртами, продукты – диалкилфталаты (сложные эфиры) [70].

Сильнокислотный катионит КУ-2-8, являющийся ионообменной смолой катализатора КУ-2ФПП, имеет множество сульфогрупп, которые обеспечивают кислотный катализ образования сложных эфиров [71].

Активность образцов катализатора КУ-2ФПП, оцененная по степени превращения трет-бутилового спирта (ТБС) в реакции дегидратации, дана в таблице 4.3. Как видно из таблицы активность отработанного катализатора составила 27%, а после регенерации с использованием СК-СО₂ и СК-СО₂ + Н₂О – 21 % и 17% соответственно. Учитывая, что требуемая для промышленных условий активность катализатора КУ-2ФПП находится в пределах от 30 до 60 %, можно сделать вывод, что СКФЭ процесс с СК-СО₂ неэффективен. Снижение активности катализаторов связано с побочными реакциями, протекающими с участием СК-СО₂, которые приводят к образованию диалкилфталатов и снижению эффективности экстракционного процесса, использующего СК-СО₂.

Как следствие, появилась идея проведения регенерационного процесса с использованием экстрагента иной химической природы. Выбор пал на пропан/бутановую смесь, хотя на практике широко используются и другие экстрагенты, а именно, этилен, пропан, бутан, пентан, вода и т.д. [72÷74]. Пропан/бутановая смесь, содержащая 75% пропана и 25% бутана, имеет следующие критические параметры: $T_{кр} = 386 \text{ K}$; $P_{кр} = 4,31 \text{ МПа}$ [75].

Таблица 4.3. Активность (%) образцов катализатора КУ-2ФПП в зависимости от условий регенерации

Образец, №	Условия и параметры регенерации			Активность, %
	$T, \text{ K}$	$P, \text{ МПа}$	экстрагент	
1	Дезактивированный			27
2	393	25	СК-СО ₂	21
3		25	СК-СО ₂ + Н ₂ О	17
4		10	Пропан (75%)-бутан (25%)	43
5		15	Пропан (75%)-бутан (25%)	39

Таким образом, был проведен СКФЭ процесс регенерации образцов катализатора КУ-2ФПП с применением пропан/бутановой смеси при температуре 393К и давлениях: 10, 15, 20 МПа (соответственно образцы № 4; № 5; № 6).

Образец №6 в процессе СКФЭ регенерации при $P = 20$ МПа подвергся разрушению (рисунок 4.5), произошел разрыв пропиленовых звеньев носителя катализатора (полипропилен), их растворение и экстракция в среде СК-пропан/бутан. что делает невозможным применение данного образца в качестве катализатора.



а

б

Рисунок 4.5 – Изменение образца катализатора КУ-2ФПП в процессе СКФЭ регенерации пропан/бутановой смесью: а – отработанный (деактивированный) образец катализатора КУ-2ФПП; б – экстракт, полученный в процессе СКФЭ регенерации ($T = 393\text{К}$ и $P = 20$ МПа)

Каталитическая активность регенерированных с использованием пропан/бутана образцов № 4и № 5 (таблица 4.3) позволяет рассматривать их, как вполне пригодные к использованию в производственных условиях. Активность 43 % и 39 % образцов номер 5 и 6 соответственно говорит о возможности применения метода СКФЭ СК-пропан/бутаном в задаче регенерации катализатора КУ-2ФПП.

Падение активности исследованных образцов с повышением давления

процесса СКФЭ регенерации связано с тем, что увеличивается растворяющая способность пропан/бутановой смеси в отношении полипропилена, приводящее к уменьшению площади активной поверхности и как следствие к уменьшению активных центров.

Фазовое равновесие в системах с углеводородами, участвующих в процессах для СКФ технологий, относят к одному из теплофизических свойств. Недостаточная информация по данному вопросу усложняет решение основной задачи [76, 77]. Классификация бинарных систем, фазовое поведение которых исследовано в широком промежутке температур и давлений, отражена в таблице 4.4 [27]

Таблица 4.4. Классификация бинарных систем по типу фазовых диаграмм

Растворитель	Жидкое растворимое вещество				твердое растворимое вещество	
	Тип I, II	Тип III	Тип IV	Тип V	Тип VI	Тип VII
1	2	3	4	5	6	7
Диоксид углерода	н-алканы C_2-C_{12} , циклогексан, бензол, хлорбензол, спирты C_1-C_8 , уксусная кислота	нитробензол, 2-нитрофенол, 1,4-дихлорбензол	н-алканы $C_{13}-C_{16}$, декалин, тетралин	вода	дифениламин	
Метан	н-алканы C_2-C_5 , изоалканы C_2-C_5 , диоксид углерода	н-гексан, изоалканы C_7-C_{10} , 1-гексан	метилциклорентан	алкан C_{30} (скалан), аммиак	н-алканы C_7-C_{10} , толуол, нафталин	
Этан	н-алканы C_3-C_{18} , изоалканы C_2-C_3 , циклогексан, бензол, ацетон	н-алканы $C_{19}-C_{20}$, изоалканы $C_{30}-C_{37}$, 1,3,5-трихлорбензол, спирты C_2-C_4	метанол	нитрометан, диметилформадид, вода	1,4-дихлорбензол-алкан C_{28} , нафталин	
Этилен	н-гептан, циклогексан, бензол	1,4-дихлорбензол	нитрометан		н-алканы $C_{28}-C_{36}$, нафталин, антрацен	
Пропан	н-алканы C_4-C_{37} , скалан, бензол	полиизобутен				
н-гептан				вода		
Циклогексан		полистирол		вода		
Бензол	толуол, спирты	полиизобутен	вода			

	C ₁ -C ₂				
Толуол			вода		
о-ксилол			вода		
1,3,5 – триметилбензол			вода		
Вода	декалин, тетралин, нафталин, дифенил				хлорид натрия, оксид соли борной кремния кислоты

Исследование фазового равновесия бинарной системы «фенол-пропан/бутан» было выбрано в связи тем, что ИК спектр дезактивирующих катализатор КУ-2ФПП веществ показал присутствие группы внеплоскостных деформационных колебаний связей С-ОН с диапазоном поглощения 700 см^{-1} , относящихся к классу спиртов и фенолов. Фазовое поведение системы «фенол-пропан/бутан» определялось с использованием статического метода и оптической ячейки высокого давления. Результаты исследования на изотерме 413К представлены на рисунке 4.6.

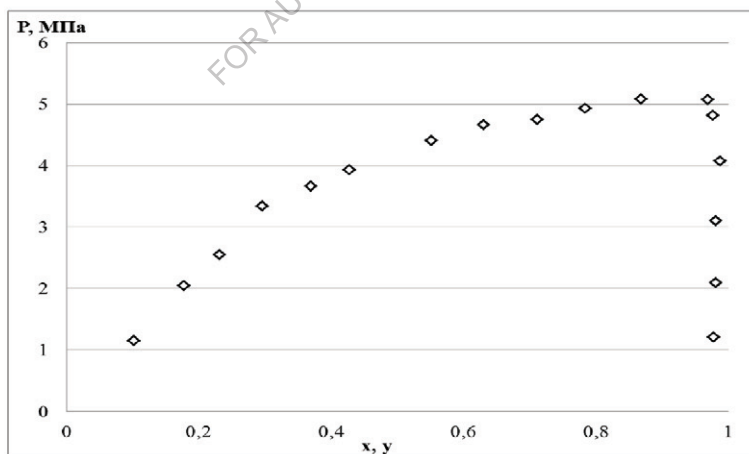


Рисунок 4.6 – Фазовое равновесие бинарной системы «фенол-пропан/бутан» при $T = 413\text{K}$

Термодинамические свойства бинарной системы («фенол-пропан/бутан»), имеющей фазовое поведение I типа, крайне важны в рамках обсуждения проблемного до настоящего времени вопроса о применимости в тех или иных случаях такого понятия, как растворимость веществ в СКФ растворителях.

Параметры фазового равновесия фенола в пропан/бутане позволяют оптимизировать процесс регенерации катализаторов. Фазовое равновесие системы является неотъемлемым условием при моделировании процесса экстракции [78].

4.3 Результаты исследования растворимости антрацена динамическим методом

В ходе каталитических процессов на поверхности катализатора протекают побочные реакции с образованием кокса, что приводит к блокировке активных центров. Происхождение кокса – тяжелые ненасыщенные углеводороды: полиароматика, остаток тяжелых олефинов, диолефинов и т.п. Продукты коксообразования редко являются чистым углеродом, в его состав входят водород, кислород, сера и даже азот. Соединения, образовавшие кокс на поверхности катализатора по химическому составу, распределению на поверхности могут различаться в зависимости от условий процесса и качества продукта. Невозможно определить состав кокса до начала процесса, состав определяется в каждом отдельном случае эмпирическим способом [79÷81]. Учитывая все выше сказанное в данной работе была исследована растворимость антрацена ($C_{14}H_{10}$, представляющий собой бесцветные кристаллы, имеющий высокую температуру плавления $T_{пл}=491$ К, тяжело поддающийся к окислению) (рисунок 4.7), условно принимаемого в качестве образца коксовых отложений, в СК- CO_2 при температурах 423, 435, 448 К в интервале давлений от 9 до 22 МПа. Исследование проводилось на установке, описанной в главе 3 п. 1.

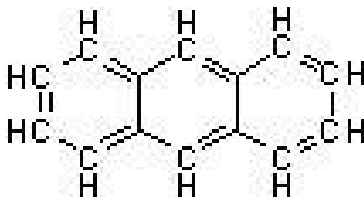


Рисунок 4.7 – Структурная формула антрацена

Результаты экспериментального измерения растворимости антрацена представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5. Растворимость антрацена в СК- CO_2

P , МПа	$T = 423 \text{ K}$	$T = 448 \text{ K}$	P , МПа	$T = 435 \text{ K}$
	у, мол.доли	у, мол.доли		у, мол.доли
10	0,0000804	0,0001757	9,6	0,0001401
13	0,0001511	0,0003181	10,2	0,000154
18	0,0002837	0,000438	13,5	0,0002314
22	0,0005429	0,0007862	16	0,000311
			20	0,000495

Таблица 4.6. Описание растворимости антрацена с использованием уравнения состояния Пенга- Робинсона

$T=423\text{K}$		$T=435\text{K}$		$T=448\text{K}$	
p , МПа	у, мол.доли	p , МПа	у, мол.доли	p , МПа	у, мол.доли
10,13	0,000084	10,13	0,000144	10,13	0,000168
11,48	0,000103	11,48	0,000164	11,48	0,000199
12,83	0,000129	12,83	0,000189	12,83	0,000237
14,19	0,000161	14,19	0,000218	14,19	0,000282
15,54	0,000200	15,54	0,000251	15,54	0,000337
16,89	0,000247	16,89	0,000290	16,89	0,000402
18,24	0,000305	18,24	0,000333	18,24	0,000479
19,59	0,000373	19,59	0,000381	19,59	0,000568
20,94	0,000452	20,94	0,000435	20,94	0,000670
22,29	0,000543	22,29	0,000495	22,29	0,000786

Кроме того, проведено описание растворимости антрацена с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона и трех подгоночных параметров [82] (таблица 4.6).

Задача по описанию растворимости веществ в СК- CO_2 решалась с помощью программы для ЭВМ. Путем интегрирования уравнения:

$$\frac{\partial \ln y_k}{\partial p} = \frac{V_m^k}{RT} - \frac{1}{p} - \frac{\partial \ln \phi_k}{\partial p}, \quad (4.1)$$

где y_k – количество растворяемого вещества k в растворителе, моль.доли;

V_m^k – объем вещества, моль;

p – давление системы;

ϕ_k – коэффициент летучести, в интервале от p_0 до p получено:

$$\ln y_k = \ln y_0 + \frac{V_m^k}{RT}(p - p_0) - \ln \frac{p}{p_0} - \ln \frac{\phi_k}{\phi_k^0}, \quad (4.2)$$

где $y_k = y_k(p_0)$, $\phi_k^0 = \phi_k(p_0)$.

Отсутствие учета параметра p_0 приводит к росту неопределенности, поэтому коэффициент летучести $\ln \phi_k$ k -той компоненты при T , $V = \text{const}$ определялся с учетом данного параметра по уравнению:

$$\ln \phi_k = \int_{V_M}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial n z}{\partial n_k} \right)_{T,V} - 1 \right] \frac{dV_M}{V_M} - \ln z, \quad (4.3)$$

где $n = \sum_k n_k$ – сумма количества веществ в смеси, моль;

n_k – количество вещества k -той компоненты, моль;

$V_M = V/n$ – мольный объем смеси,

z – коэффициент сжимаемости, который выводится из уравнения состояния Пенга-Робинсона:

$$P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M^2 + 2bV_M - b^2} \Rightarrow z = \frac{PV_M}{RT}, \quad (4.4)$$

где a , b – параметры уравнения:

$$a = \sum_{i,j} \sigma_{i,j} a_{i,j} \left(\frac{b}{b_{i,j}} \right)^{\beta_{i,j}} y_i y_j, \quad b = \sum_{i,j} \gamma_{i,j} b_{i,j} \sqrt{y_i y_j}, \quad (4.5)$$

где $a_{i,j} = a_{j,i}$, $b_{i,j} = b_{j,i}$, коэффициенты, зависящие от $T_{кр}$ и $P_{кр}$ компонентов смеси;
 $\sigma_{i,j} = \sigma_{j,i}$, $\sigma_{i,i} = 1$, $\gamma_{i,j} = \gamma_{j,i}$, $\gamma_{i,i} = 1$, $\beta_{i,j} = \beta_{j,i}$, $\beta_{i,i} = 1$ – параметры бинарного взаимодействия;

$y_i = n_i/n$ – мольная доля i -той компоненты в смеси.

Подбор значений параметров бинарного взаимодействия σ , β , γ выполнен с учетом наименьшей неопределенности результатов расчета к данным эксперимента.

На рисунке 4.8 приведены зависимости растворимости антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода от давления для исследованных изотерм. Растворимость антрацена в чистом СК- CO_2 , проявляет поведение, не свойственное для большинства низколетучих веществ и соединений (рисунок 4.8): а именно, рост растворимости с увеличением температуры, который обычно наблюдается при значениях давлений выше второй кроссоверной точки (~18-23 МПа для СК- CO_2), здесь реализован, начиная с 9-10 МПа.

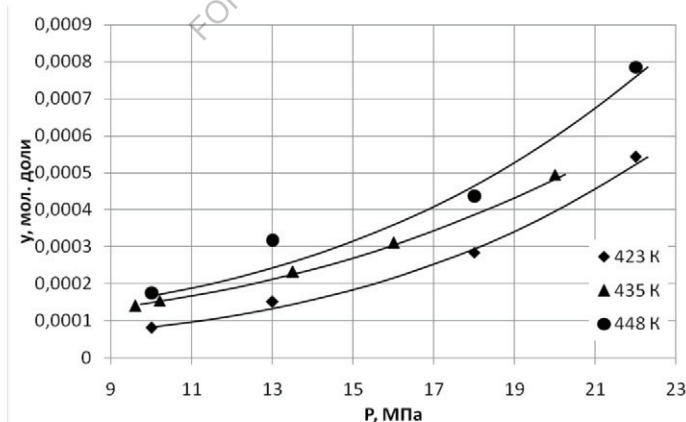


Рисунок 4.8 – Растворимость антрацена в СК- CO_2 по результатам экспериментальных исследований (точки) и описания растворимости согласно уравнению состояния Пенга-Робинсона (линии)

Неопределенность полученных результатов описания в зависимости от экспериментальных данных в исследованном интервале давлений на изотермах 423, 435, 448K не превышает 6,48 %.

Данные исследования растворимости антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода, модифицированным этанолом и гексаном, при температуре 435K в интервале давлений от 10 до 20 МПа, представлены на рисунке 4.9 и в таблице 4.7. Применение этанола и гексана к основному экстрагенту СК-СО₂ оказали положительный эффект на растворимость антрацена. Так при максимальном давлении исследования (20 МПа), использование в качестве соразтворителя этанола и гексана повысила растворимость антрацена на 56 % и 76 %, соответственно.

Таблица 4.7. Растворимость антрацена в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода при $T=435\text{K}$.

СК-СО ₂		СК-СО ₂ +этанол		СК-СО ₂ +гексан	
p , МПа	y , мол.доли	p , МПа	y , мол.доли	p , МПа	y , мол.доли
10,2	0,000154	10,0	0,000296	10,1	0,000322
13,5	0,000231	13,0	0,000396	12,8	0,000440
16,0	0,000311	16,3	0,000522	16,0	0,000594
20,0	0,000495	20,0	0,000772	20,0	0,000871

Результаты описания растворимости антрацена представлены в таблице 4.8. Для описания растворимости антрацена в модифицированном СК-СО₂ использовано так же уравнение состояния Пенга – Робинсона, но только с одним подгоночным параметром $\beta_{i,j}$. Неопределенность результатов описания от экспериментальных данных на изотерме 435 K не превышает 4,2 %.

Кроме того, проведено описание значений растворимости антрацена в чистом СК-СО₂, полученных экспериментально в данной работе и в работах других авторов [83,64], с использованием уравнения Пенга-Робинсона и трех

подгоночных параметров (параметр $\gamma = 0 \div 0,05$). Значения параметров бинарного взаимодействия и их температурная зависимость представлены на рисунках 4.10 и 4.11.

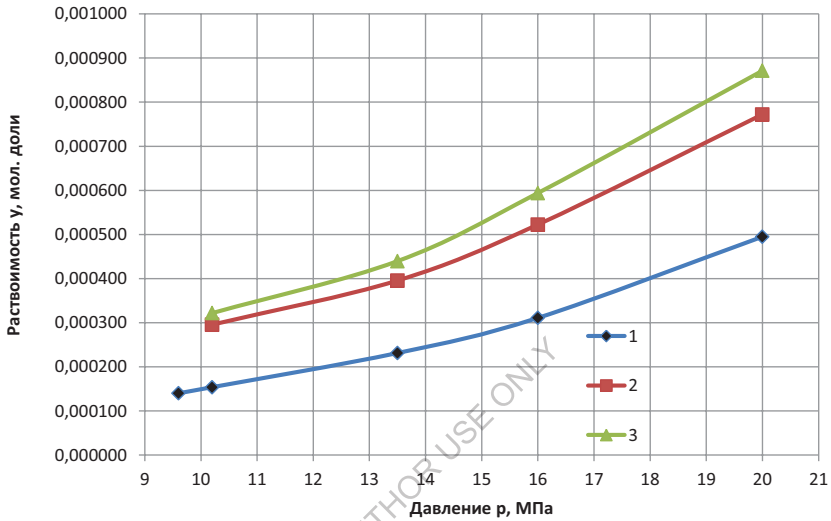


Рисунок 4.9 – Растворимость антрацена в чистом (1) и модифицированном этанолом (2), гексаном (3) сверхкритическом диоксиде углерода при $T=435\text{K}$

Таблица 4.8. Экспериментальные данные и описание растворимости антрацена в СК- CO_2 , модифицированным гексаном и этанолом при $T=435\text{K}$

СК- CO_2 +этанол			СК- CO_2 +гексан		
p, МПа	y*10 ⁶ , мол.доли		p, МПа	y*10 ⁶ , мол.доли	
	эксперимент	описание		эксперимент	описание
10	296	292,71	10,1	322	320,54
13	396	393,58	12,8	440	436,37
16,3	522	544,30	16	594	611,06
20	772	751,35	20	871	855,09

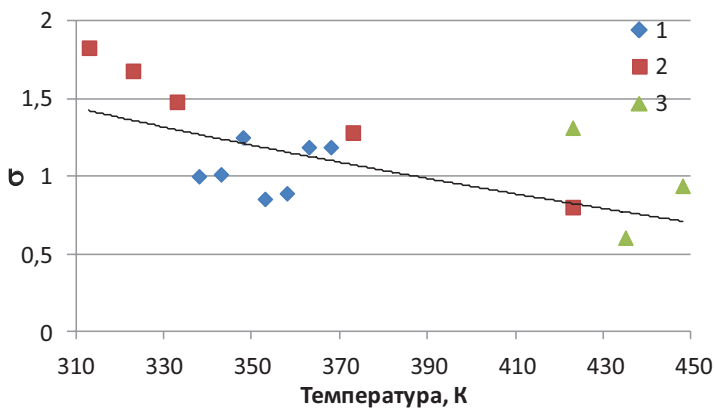


Рисунок 4.10 – Температурная зависимость параметра бинарного взаимодействия σ по результатам описания данных: 1 – [83]; 2 – [64]; 3 – настоящей работы

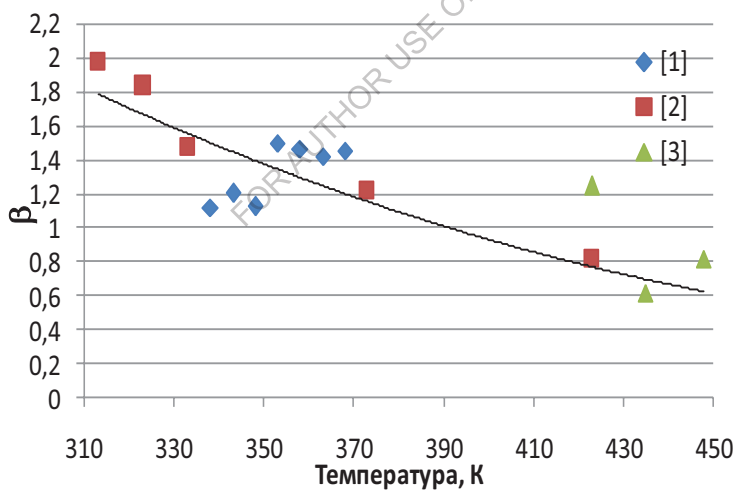


Рис. 4.11 – Температурная зависимость параметра бинарного взаимодействия β по результатам описания данных: 1 – [83]; 2 – [64]; 3 – настоящей работы

Полученные зависимости параметров бинарного взаимодействия от температуры позволяют интерполировать значения растворимости на базе существующих экспериментальных данных.

Определение неопределенности результатов измерения растворимости антрацена проводилось по методике, описанной в главе 3 п. 6, результаты отражены в сводной таблице 4.9.

Величина доверительного интервала результатов измерения растворимости антрацена в чистом СК-СО₂ определялась в соответствии с рекомендациями по выражению неопределённости результатов измерений [62], область применения которых включает проведение фундаментальных и прикладных исследований и разработок в науке и технике. Значение уровня доверия для результатов измерения растворимости антрацена, рассчитанное через расширенную неопределенность, находится в интервале от $\pm 1,75\%$ до $\pm 8,23\%$.

Таблица 4.9 – Результаты расчета неопределенности результатов измерения растворимости антрацена

№ п/п	T $\pm$ 0,0623, К	P $\pm$ 0,1189, МПа	$\Delta m\text{CO}_2$, г	ΔmX , г	Растворимость Δu , мол.доли	Расширенная неопределенность	
						мол.доли	%
1	423	10,0	83,0	0,027	0,00008041	0,00000662	8,23
2		13,0	85,0	0,052	0,00015120	0,00000650	4,30
3		18,0	81,0	0,093	0,00028373	0,00000869	3,06
4		22,0	81,0	0,178	0,00054291	0,00001496	2,76
5	435	9,6	65,3	0,037	0,00014004	0,00001008	7,20
6		10,2	66,0	0,041	0,00015353	0,00001006	6,55
7		13,5	70,5	0,066	0,00023136	0,00000944	4,08
8		16,0	77,1	0,097	0,00031090	0,00000928	2,99
9		20,0	96,9	0,194	0,00049465	0,00000867	1,75
10	448	10,0	83,0	0,059	0,00017568	0,00000994	5,66
11		15,0	87,0	0,112	0,00031812	0,00000999	3,14
12		18,0	84,0	0,149	0,00043828	0,00001218	2,78
13		22,0	82,0	0,261	0,00078617	0,00003056	3,89

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современные тенденции развития промышленности свидетельствуют о прогнозируемом росте энергопотребления в условиях ограниченности запасов органического топлива. Широкий спектр применяемых в промышленности каталитических систем и осуществление с их участием процессов приводит к необходимости вовлечения в практику использования суб- и сверхкритических флюидов как экстрагентов и растворителей в процессах регенерации катализаторов. Это создаёт актуальное направление формирования малоотходных и энергосберегающих технологических процессов. В соответствии с целью данного исследования были решены следующие основные задачи:

- усовершенствовано устройство для осуществления экстракционных процессов и исследования растворимости веществ в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода с целью повышения точности поддержания давления и расхода СКФ растворителя, что привело к понижению неопределённости в значениях характеристик, исследованных в рамках задач изучения растворимости и кинетики СКФ экстракционной регенерации;

- выявлено, что в исследованном диапазоне изменения температур (423–448 К) и давлений (9–22 МПа) растворимость антрацена в чистом СК- CO_2 , проявляет поведение, не свойственное для большинства низколетучих веществ и соединений: а именно, рост растворимости с увеличением температуры, традиционно наблюдаемый при значениях давлений выше второй кроссоверной точки (~18–23 МПа для СК- CO_2), реализован, начиная с 9–10 МПа;

- подтверждено, что описание растворимости антрацена в чистом СК- CO_2 с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона и трех подгоночных параметров вносит меньшую неопределённость в результаты анализа, нежели

то, что имеет место в случае использования лишь одного подгоночного параметра;

- получена зависимость параметров бинарного взаимодействия от температуры, позволяющая интерполировать значения растворимости на базе существующих экспериментальных данных;

- установлено, что дезактивирующие катализатор КУ-2ФПП соединения предпочтительно представлены моноароматическими углеводородами, алканами и полиалкилбензолами;

- установлено, что в процессе регенерации катализатора КУ-2ФПП с использованием СК-СО₂ протекают побочные реакции с образованием диалкилфталата, делающие процесс экстракционной регенерации неэффективным. Изменение химической природы экстрагента в пользу пропан/бутановой смеси позволило восстановить активность катализатора КУ-2ФПП до приемлемых в промышленности значений;

- оценена неопределенность результатов измерений растворимости антрацена в чистом СК-СО₂, при уровне доверия приблизительно 95 % в предположении нормального распределения вероятностей измеряемой величины, который расположен в интервале от $\pm 1,75\%$ до $\pm 8,23\%$ для различных параметров температуры и давления.

Таким образом, полученные экспериментальные данные по термодинамическим свойствам и результаты проведенных анализов подтверждают возможность применения метода сверхкритической флюидной экстракции в решении задачи регенерации ионообменного катализатора. Это дает следующие перспективы дальнейшей разработки темы исследования:

1. Исследование термодинамических свойств бинарных систем «дезактивирующее соединение-растворитель» на предмет установления типов фазового равновесия. Как следствие, уточнение пределов применения такого важного понятия, как растворимость веществ в СКФ растворителях и выявление предпочтительного фазового состояния растворителя в экстракционном процессе (жидкость или СКФ).

2. Исследование теплофизических свойств термодинамических систем, участвующих в СКФЭ процессах регенерации в целях расширения существующей

базы данных.

3. Математическое моделирование СКФЭ процесса и оптимизация условий осуществления экстракционной регенерации.

Основные результаты исследования обсуждались и докладывались на конференциях:

1. Всероссийская научно-практическая конференция «Тенденции развития химии, нефтехимии и нефтепереработки, г. Нижнекамск. 2015г.

2. VIII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): Фундаментальные основы, технологии, инновации», Калининградская область, г. Зеленоградск. 2015 г.

3. IX Международная научно-практическая конференция «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии», г. Нижнекамск, 2016г.

4. II Scientific-Technological Symposium (STS-II) «Catalytic hydroprocessing in oil refining», Belgrade, Serbia, 2016 г.

5. Всероссийская научно-практическая конференция «Экология, ресурсосбережение и охрана окружающей среды на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки», г. Нижнекамск, 2017 г.

6. II Российский конгресс по катализу РОСКАТАЛИЗ, г. Новосибирск, 2017г.

Часть материалов исследования опубликовано в журналах: Катализ в промышленности, Вестник Казанского технологического университета, Известия высших учебных заведений серия «Химия и химическая технология» и «Проблемы энергетики», Бутлеровские сообщения.

Экспериментальные установки на которых проводились исследования защищены патентами РФ на полезную модель.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БК – бутил каучук

ДМСО – диметилсульфоксид

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

МФК – метилфенилкарбинол

ПАО – публичное акционерное общество

СК – сверхкритический

СК-СО₂ – сверхкритический диоксид углерода

СКФ – сверхкритический флюид

СКФЭ – сверхкритическая флюидная экстракция

ТМК – триметилкарбинол

α -БИФ – α -бутилен-изобутиленовая фракция

FOR AUTHOR USE ONLY

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регламент цеха БК-4 ПАО «Нижекамскнефтехим».
2. Закгейм А. Ю. Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов. М. : Логос, 2010. 304 с.
3. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1988. 303 с.
4. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен. Л.: «Химия», 1980. 152 с.
5. Хазипов М. Р. Регенерация ионно-обменного катализатора КУ-2ФПП процесса гидратации изобутилена с использованием сверхкритического диоксида углерода / М. Р.Хазипов, А. Т. Галимова, А. А. Сагдеев // Международный научный журнал «ИННОВАЦИОННАЯ НАУКА», 2016. №10 (ч.2). С. 126-128.
6. Кузьмин В. З., Каюмов И. А., Сафарова И. И., Сафин Д. Х., Шепелин В. А. Развитие технологии получения высококонцентрированного изобутилена. Катализ в промышленности, 2013. №2, С. 22-27.
7. Богдан, В.И. Использование сверхкритических условий проведения гетерогенно-каталитических реакций в решении проблем дезактивации катализаторов / В.И. Богдан, В.Б. Казанский // Катализ в промышленности. 2005. № 3. С. 43.
8. Шириязданов Р.Р. Регенерация цеолитсодержащего катализатора алкилирования изобутана бутан-бutenовой фракцией сверхкритическим диоксидом углерода / Р.Р. Шириязданов // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2011. Т. 6. № 1. С. 19-24.
9. Гайдамака, С.Н. Обработка закоксованного катализатора Pt-Re/ γ -Al₂O₃ высококонцентрированным озоном, растворенным в сверхкритическом диоксиде углерода / С.Н. Гайдамака, В.В. Тимофеев, Ю.В. Гурьев, Д.А. Леменовский, Г.П. Брусова, О.О. Паренаго, В.Н. Баграташвили, В.В. Лунин // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2010. Т. 5, №3. С. 76-91.

10. Катализаторы: Регенерация с использованием сверхкритического флюидного CO₂ – экстракционного процесса / Ф. М. Гумеров, А. А. Сагдеев [и др.]. Казань : Изд-во «Бриг», 2015. 264 с.

11. Растворимость углеводов в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода, как термодинамическая основа сверхкритической экстракционной регенерации катализатора оксид алюминия активный: дис. ... канд. техн. наук : 01.04.14 / А. Т. Галимова ; науч. рук. Ф. М. Гумеров ; КГЭУ - Казань : КГЭУ, 2013. 132 с.

12. Термодинамические основы процесса регенерации палладиевого катализатора с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса : дис. ... канд. техн. наук : 01.04.14 / К. А. Сагдеев ; науч. рук. Ф. М. Гумеров ; КГЭУ. - Казань : КГЭУ, 2015. 122 с.

13. Zhang, X. Regeneration of deactivated Pd/C catalys by supercritical CO₂ extraction / X. Zhang, B. Zong, X. Meng, X. Mu, E. Min // Perochem. Tech. 2006. № 35, V2. P. 161 – 164.

14. Шириязданов Р. Р. Регенерация цеолитсодержащего катализатора алкилирования изобутана бутан-бутеновой фракцией сверхкритическим диоксидом углерода / Р. Р. Шириязданов // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2011. Т. 6, № 1. С. 19-24.

15. Гайдамака, С. Н. Обработка закоксованного катализатора Pt-Re/ γ -Al₂O₃ высококонцентрированным озоном, растворенным в сверхкритическом диоксиде углерода / С. Н. Гайдамака и [и др.] // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2010. Т. 5, №3. С. 76-91.

16. Гумеров Ф. М. Растворимость веществ в сверхкритических флюидных средах / Ф. М. Гумеров, А. А. Сагдеев, Д. Г. Амирханов. Германия. : LAPLAMBERT Academic Publishing, 2016. С. 7.

17. Сверхкритическое состояние вещества: флюиды и сверхкритические флюидные технологии [Электронный ресурс] . Режим доступа: <http://www.Thar.ru>.

18. Вильсон, К. Дж. Ренормализационная группа и критические явления. / К. Дж. Вильсон // Успехи физических наук. 1983. Том 14, №9. С. 193 – 220.
19. Гумеров, Ф.М. Сверхкритические флюидные среды и СКФ-технологии / Ф. М. Гумеров, Р. С. Яруллин // The chemical journal. 2008. №10. С. 26 -30.
20. Новиков, И.И. Избранные труды / И.И. Новиков. М. : «Физмаглит», 2007. 317 с.
21. Фишер, М. Природа критического состояния / М. Фишер : пер. с англ. М. : Химия, 1968. 250 с.
22. Стенли, Г. Фазовые переходы и критические явления / Г Стенли. М. : Мир, 1973. 320 с.
23. Амирханов, Д.Г. Термодинамические основы сверхкритических флюидных технологий / Д.Г. Амирханов, Ф.М. Гумеров. Казань. : Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. 360 с.
24. Сычев, В.В. // Теплофизика высоких температур. 1964. №6. С. 52 – 56
25. Фишер, М. Природа критического состояния / М. Фишер : пер. с англ. М. : Химия, 1968. 250 с.
26. Леменовский Д. А., Бограташвили В. Н. Сверхкритичкие среды. Новые химические реакции и технологии. Соросовский образовательный журнал, 1999. №10. С.36-41.
27. Гумеров Ф. М., Сабирзянов А. Н., Гумерова Г. И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань. : «Фэн», 2007. С. 101.
28. Галимова, А. Т. Исследование растворимости веществ, дезактивирующих катализатор оксид алюминия активный в сверхкритическом диоксиде углерода / А. Т. Галимова, А. А. Сагдеев, Ф. М. Гумеров. // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2013. №6, Т. 56. С. 65-68.
29. Галлямов, Р. Ф. Использование сверхкритического флюидного CO_2 –экстракционного процесса при регенерации катализатора «никель на

кизельгуре» / А. А. Сагдеев, Р. Ф. Галлямов, Ф. М. Гумеров, Ф. Р. Габитов // Вестник Казанского технического университета им. А.Н. Туполева. 2010. №2. С. 27-32.

30. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М. Процессы производства и регенерации катализаторов/ Термодинамические основы процессов производства и регенерации палладиевых катализаторов с использованием сверхкритического диоксида углерода. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. DudweilerLandstr. 99, 66123 Saarbrucken, Germany. 2011. С. 153.

31. Сагдеев, К.А. Каталитическая активность алюмопалладиевого катализатора, регенерированного с использованием сверхкритического CO_2 – экстракционного процесса / К. А. Сагдеев, И. Ф. Назмиева, А. А. Сагдеев, Ф. М. Гумеров // Вестник Казан. Технолог. ун-та. 2014. №8(17). С. 58-63.

32. Установка для исследования экстракционных процессов с использованием растворителей в сверхкритическом состоянии / М. Р. Хазипов, К. А. Сагдеев, А.А. Сагдеев и др.; пат. №133012 RUРос. Федерация. №2013117145 ; заявл. 15.04.13 ; опубл. 10.10.13, Бюл. №28.

33. Redlich O. On the Three-Parameter Representation of the Equation of State. :Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. 1975. Т. 14. С. 257-260.

34. Soave G. Fluid Phase Equilib. 1993. V. 84.P. 339-342.

35. Peng D. Y. / D. Y. Peng, D. B. Robinson // Ind. Eng. Chem. Fundam, 1976. V. 15. P. 59-64.

36. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М. : «Мир», 1989. С. 304.

37. Mc. HughM. A., KrukonisV. J. Supercritical Fluids Extraction: Principlesand Practice. : Butterworth-Heinemann, 1994. P. 507.

38. Prausnitz, J. M. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria / J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. de Azevedo. : Prentice-Hall, 1986. P. 886.

39. Brennecke, J. F., Eckert C. A. Phase equilibria for supercritical fluid process design //AIChEJ. 1989. V.35. P. 1409-1427.

40. Johnston K. P. Modeling supercritical mixtures: how predictive is it? / K. P. Johnston, D.G. Peck, S. Kim // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989. V. 28. P. 1115-1125.
41. Ekart, M. P. *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications.* / M. P. Ekart, [and others] // Boca Raton. FL.: CRC Press, 1991. P. 593.
42. Haselow, J. S., Han S. J., Greenkorn R. A., Chao K. C. / *ACS Symp. Series.* № 300. 1986. P. 156-178.
43. Yamamoto, H., Kanegae F., Mishima K., Iwai Y., Arai Y. // *Mem. Fac. Eng.. Kyushu Univ.* 1987. V. 47. № 2, P. 95.
44. Lee, Y. Y., Kim H., Lee H., Hong V.-H. // *Korean J. Chem. Eng.* 1989. V. 6. № 2, P. 131-137.
45. Harvey A. H. On the suitability of the virial equation for modeling the solubility of solids in supercritical fluids // *Fluid Phase Equilibria.* 1997/ Vol/ 130. P. 87-100.
46. Lee M. J., Lin M. P. Correlation of K_{a12} for SVE system containing a supercritical fluid // *J. Chem. Eng. Jpn.* 1992. Vol. 25. № 3, P. 263-269.
47. Teja, A.S., Smith V.S., Sun T. Solid-fluid equilibria in natural gas systems // *Fluid Phase Equilib.* 1998. V. 150-151. P. 393-402.
48. Ashour, I., Aly G. Effect of computation techniques for equation of state binary interaction on the prediction of binary VLE data // *J. Comp. Chem. Eng.* 1996. V. 20. № 1, P. 79-91.
49. Walsh, J. M., Ikonomou G. D., Donohue M. D. Supercritical phase behavior: the entrainer effect // *Fluid Phase Equilib.* 1987. V. 33. P. 295-314.
50. Eckert, C. A., Knutson B. L. Molecular charisma in supercritical fluids // *Fluid Phase Equilib.* 1993. V. 83. P. 95-100.
51. Zhang, J., Lee L. L., Brennecke J. F. Fluorescence spectroscopy and integral equation studies of preferential solvation in supercritical fluid mixtures // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 9268-9277.
52. Pfohl, O., Giese T., Dohrn R., Brunner G. Comparison of 12 equations of state with respect to gas-extraction processes: reproduction of pure-component

properties when enforcing the correct critical temperature and pressure // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 2957-2965.

53. Pfohl, O., G. Brunner // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 2966-2976.

54. Phys. Chem. Ref. Data. – 1991. – V.20. – №4. – P.713.

55. Ashor, I. Representation of solid-supercritical fluids phase equilibria using cubic equations of state / I. Ashor, R. Almeida, S. E. Fateen, G. Aly // Fluid Phase Equilib. 2000. V.38. P. 41.

56. Mukhopadhyay M., Rao G.V.R. Thermodynamic modeling for supercritical fluid process design // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. Vol. 32. № 5, P. 922-930.

57. Panagiotopoulos, A. Z. Equations of State: Theories and Applications / A.Z. Panagiotopoulos, R.C. Reid, K.C. Chao, R.L. Robinson // Washington, D.C. : American Chemical Society, 1986. P. 597.

58. Устройство для осуществления экстракционных процессов с использованием сверхкритических флюидов / М.Р. Хазипов, А.А. Сагдеев и др. : пат. №163707 Рос. Федерация. №2015143972 ; заявл. 13.10.15 ; опубл. 14.07.16.

59. Совершенствование технологии пропановой и пропан-бутановой деасфальтизации нефтяных остатков /Хайрудинов И. Р. [и др.]// Химия и технология топлив и масел. 2009. № 3. С.14.

60. Афонский А. А., Дьяконов В. П. Цифровые анализаторы спектра, сигналов и логики / Под ред. проф. В. П. Дьяконова. М.: СОЛОН-Пресс, 2009. С. 248.

61. Хазипов М. Р. Некоторые равновесные свойства термодинамических систем, участвующих в процессах утилизации нефтяных шламов и деревянных железнодорожных шпал с использованием рабочих сред в сверхкритическом флюидном состоянии / М. Р. Хазипов [и др.] // Бутлеровские сообщения. Казань. 2018. №10, Т.56. С.127-135.

62. Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Использование и издательское оформление. М.:Стандартинформ,2012. 100 с.

63. Atomic weights of the elements 2005 (IUPAC Technical Report). Pure and Applied. Chemistry. 2006 Vol. 78, No. 11. P. 2051-2066.
64. X. Lou, H.-G. Janssen, C.A. Cramers.J. Chromatogr. 1997. A, 785, 1-2, P. 57-64.
65. D. J. Miller, S. B. Hawthorne, Anal. Chem., 1995. 67, 2, P 273-279.
66. Хазипов М. Р. Сверхкритическая флюидная экстракционная регенерация ионообменного катализатора КУ-2ФПП / М. Р. Хазипов, К. А. Сагдеев, А. А. Сагдеев, Ф. М. Гумеров, В. Ф. Хайрутдинов, Р. С. Яруллин // Катализ в промышленности. 2018. Т. 18, №1. С. 41-50.
67. Амирханов Д.Г., Гумеров Ф.М., Сагдеев А.А., Галимова А.Т. Растворимость веществ в сверхкритических флюидных средах. Казань. : «Отечество», 2014. 264 с.
68. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань. : «Фэн», 2007. 336 с.
69. Bilalov T. R., Gumerov F. M., Gabitov F. R., KharlampidiKh. E., Fedorov G. I., Sagdeev A. A., Yarullin R. S., Yakushev I. A. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2009. Vol. 3, № 7. P. 1093–1105.
70. Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М. : МГУ имени М. В. Ломоносова, 2012. 54 с.
71. Теддер Дж., Нехватал Е., Джубб А. Промышленная органическая химия / под ред. О. В. Корсунского. М. : «Мир», 1997. С. 185.
72. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Перевод с англ. М.: «Мир», 1974. 1133 с.
73. Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В. // Сверхкритические флюиды. Теория и практика . 2007. № 2. С. 5.
74. Brunner G. // J. Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 96. P. 11.

75. Mendes M. F., Ferreira, C. Z., Pessoa, F. L. // 2nd Mercosur Congress on Chemical Eng., 4nd Mercosur Congress on Process Systems Engineering. CostaVerde, 2005.

76. Хайрудинов И.Р., Сайфуллин Н.Р., Нигматуллин Р.Г., Султанов Ф.М., Ганцев В.А., Сажина Т.И., Кутьин Ю.А. Совершенствование технологии пропановой и пропан-бутановой деасфальтизации нефтяных остатков // Химия и технология топлив и масел. 2009. № 3. С.14.

77. Амирханов, Д.Г. Термодинамические основы сверхкритических флюидных технологий / Д.Г. Амирханов, Ф.М. Гумеров. Казань. : Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. 360 с.

78. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии / С. Уэйлес. М. : Мир, 1989. в 2-х томах.

79. Ashour, I. Representation of solid-supercritical fluid phase equilibria using cubic equation of state / I. Ashour, R. Almehaideb, S.-E. Fateen, G. Aly // Fluid Phase Equilibria . 2000. № 167.P. 41 – 61.

80. Галимова, А.Т. Исследование растворимости веществ, дезактивирующих катализатор оксид алюминия активный в сверхкритическом диоксиде углерода / А.Т. Галимова, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров. // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2013. №6 (Т. 56). С. 65-68.

81. Галимова, А.Т. Исследование процесса регенерации катализатора оксид алюминия активный в среде сверхкритического диоксида углерода / А. Т. Галимова, А.А. Сагдеев, В.З. Кузьмин, Ф.М. Гумеров // Вестник Казан. технолог. ун-та. 2013. №1 (Т. 16). С. 44 – 47.

82. Галимова, А.Т. Регенерация катализатора оксид алюминия активный в среде сверхкритического диоксида углерода / А.Т. Галимова, А.Н. Гавариев, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров // Материалы VII научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». Зеленоградск. 2013. С. 142 – 146.

83. Zerda, T.W.; Wiegand, B.; Jonas, J. J. Chem. Eng. Data (1986), 31 (3), P. 274 – 277.

FOR AUTHOR USE ONLY

ПРИЛОЖЕНИЕ А (СПРАВОЧНОЕ).

Справка об использовании результатов исследовательской работы

ААЖ "ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ-ХОЛДИНГ" ТАТАРСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ	ОАО "ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ-ХОЛДИНГ" РЕСПУБЛИКА ТАТАРСТАН
420061, г. Казань, ул. Н. Еришова, д. 29, а/я 113 тел/факс: (843) 272-41-74, 272-53-07	р/с 40702810800020000274, к/с 30101810000000000805 БИК 049205805, «Ак Барс» Банк г. Казань ИНН 1653010285, ОКПО 36641789, ОКОНХ 96190

22.11.12 Иск. № 462

СПРАВКА

об использовании результатов диссертационной работы Хазипова М.Р.
«Термодинамические характеристики систем процесса
сверхкритической флюидной регенерации ионообменного и никель-
молибденового катализаторов»

Экспериментальные данные по растворимости веществ, дезактивирующих катализатор, в сверхкритическом диоксиде углерода являются важной составляющей базы данных, необходимой на этапе моделирования процесса сверхкритической флюидной экстракционной регенерации в целях решения прикладной задачи аппаратного оформления и масштабирования технологии. Результаты растворимости антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода, при различных давлениях и температурах, в справочной и периодической литературе крайне ограничены, а автором получены данные в диапазоне температур, ранее не исследованных.

Также решение задачи по описанию растворимости веществ в СК-СО₂, с определением параметров бинарного взаимодействия, позволит интерполировать значения растворимости на базе существующих экспериментальных данных.

Результаты осуществления сверхкритического флюидного экстракционного процесса регенерации ионообменного и никель-молибденового катализаторов заложены в базу данных, используемых для промышленных и научных разработок в ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг».

Генеральный директор



Р.С. Яруллин

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 133012

**УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ**

Патентообладатель(ли): *Сагдеев Айрат Адиевич (RU)*Автор(ы): *с.м. на обороте*

Заявка № 2013117145

Приоритет полезной модели 15 апреля 2013 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных
моделей Российской Федерации 10 октября 2013 г.

Срок действия патента истекает 15 апреля 2023 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов



FOR AUTHOR USE ONLY

**More
Books!**



yes
I want morebooks!

Buy your books fast and straightforward online - at one of world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at
www.morebooks.shop

Покупайте Ваши книги быстро и без посредников он-лайн – в одном из самых быстрорастущих книжных он-лайн магазинов! окружающей среде благодаря технологии Печати-на-Заказ.

Покупайте Ваши книги на
www.morebooks.shop

KS OmniScriptum Publishing
Brivibas gatve 197
LV-1039 Riga, Latvia
Telefax: +371 686 204 55

info@omniscryptum.com
www.omniscryptum.com

OMNIScriptum



FOR AUTHOR USE ONLY